

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE

(*Doctorat d'Etat*)

PAR

André BENACERRAF

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude du système sélénium-lanthanides
(du lanthane au gadolinium).

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Jury

MM. L. DOMANGE, *Président*.
M. GUILLOT, *Professeur*.
J. FLAHAUT, *Maître de Conférences*.



MEAUX

IMPRIMERIE ANDRÉ-POUYÉ & F

8, rue Notre-Dame

1959





Digitized by the Internet Archive
in 2026

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir
LE GRADE DE DOCTEUR EN PHARMACIE
(*Doctorat d'Etat*)

PAR

André BENACERRAF

1^{re} THÈSE. — Contribution à l'étude du système sélénium-lanthanides
(du lanthane au gadolinium).

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Jury { MM. L. DOMANGE, *Président*.
M. GUILLOT, *Professeur*.
J. FLAHAUT, *Maitre de Conférences*.



MEAUX

IMPRIMERIE ANDRÉ-POUYÉ

8, rue Notre-Dame

1959

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

Administration

M. René FABRE, *Doyen*, Membre de l'Institut, C. ✱, ✱ C.
 MM. JANOT, *Assesseur*, ✱, ✱ I.; G. CUVIER, *Secrétaire général*, ✱, ✱ I.
 M. L. JEANDEL, *Secrétaire*, ✱ I.
Doyen honoraire : M. RADATS, C. ✱, ✱ C.

Professeurs Honoraires

MM. DELEPINE, C. ✱, ✱ I. et LEBEAU, C. ✱, ✱ C., Membres de l'Institut.
 LAUNOY, O. ✱, ✱ I.; FLEURY, O. ✱, ✱ I.
 MASCRÉ, O. ✱, ✱ I.; PÉCON, O. ✱, ✱ I.

Professeurs

MM. FABRE, Membre de l'Institut,	
C. ✱, ✱ C.	Toxicologie (T.).
JANOT, ✱, ✱ I.	Pharmacie galénique (T.).
VALETTE, ✱, ✱ I.	Pharmacodynamie (T.).
BEDEL, ✱, ✱ I.	Législation, Déontologie et Histoire de la Pharmacie (T.).
PARIS, ✱, ✱ I.	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale (T.).
GUILLOT, ✱, ✱ I.	Physique (T.).
GAUTIER, ✱, ✱ I.	Chimie organique (T.).
Mlle LAMBIN, ✱, ✱ I.	Microbiologie (T.).
MM. RAOUL, ✱ I.	Zoologie appliquée (T.).
COURTOIS, ✱, ✱ I.	Chimie biologique (T.).
DOMANGE, ✱, ✱ I.	Chimie minérale (T.).
CRETE, ✱, ✱ I.	Botanique (T.).
TRUHAUT, ✱, ✱ I.?	Toxicologie et Hygiène industrielle (T. P.).
MORETTE, ✱, ✱ I.	Hydrologie (T.).
CAVIER, ✱ I.	Parasitologie (T. P.).
QUEVAUVILLER, ✱ I.	Hygiène (T.).
N... ..	Chimie analytique.
GUY, ✱ A.	Mathématiques appliquées aux sciences physiques et biologiques (T. P.).
GERMAN, ✱ A.	Technique bactériologique.
PIETTE, ✱ I.	Biologie sanguine.
MOREAU, ✱ ✱ I.	Pharmacie chimique (T.).

Maîtres de Conférences

MM. DEYSSON, ✱ A.	Cryptogamie.
MALANGEAU, ✱ A.	Biochimie.
FLAHAUT	Minéralogie.
RENAULT	Chimie organique.
DILLEMANN	Biologie végétale.
GERARD, ✱ A.	Chimie analytique.
LARUELLE	Physique.
LE MOAN	Toxicologie.
ROSSIGNOL	Pharmacodynamie.
N... ..	Pharmacie galénique.
N... ..	Pharmacie chimique.

Chefs de Travaux Pratiques

MM. BORY	Sérologie.
CORRIEZ, ✱ I.	Physique.
DESVIGNES, ✱ A.	Microbiologie.
GARDENT	Chimie analytique (1 ^{re} année).
GESTEAU, ✱, ✱ I.	Physique biologique.
HARISPE, ✱ I.	Chimie générale et pharmaceutique.
HENRY	Chimie analytique (2 ^e et 3 ^e années).
LECLER, ✱ A.	Chimie biologique.
Mlle LONGUEVALLE, ✱ I.	Service des examens de Chimie.
MM. PELLERIN, ✱ I.	Chimie analytique (2 ^e et 3 ^e années).
PERCHERON	Chimie (4 ^e année).
POTTIER, ✱ A.	Pharmacie galénique industrielle.
Mlle ROLLEN, ✱, ✱ A.	Biologie végétale.
M. SAVEL	Parasitologie.

Institut de Pharmacotechnie et de Pharmacodynamie

M. GOUTAREL, ✱ A.	Chef de Travaux de Pharmacotechnie galénique.
Mlle MORIN, ✱ A.	Chef de Trav. de Pharmacodynamie.
M. LUSINCHI	Chef de Trav. de Pharmac. chimique.

Bibliothèque

Conservateur, chargé de la Direction : M. GARNIER, ✱, ✱ I.
Conservateur : Mlle LAVAUD, ✱ I.
Bibliothécaires : Mmes DESGRIPPES, ✱ A., et KREHMER, ✱ A.

AVANT-PROPOS

Nous sommes particulièrement heureux de donner ces travaux aux Professeurs qui nous ont accueilli dans leur laboratoire avec tant de bienveillance. Ces savants ont fait de nous un chercheur selon leurs principes et nous sommes fier de figurer parmi leurs disciples. Mais « donner » n'est point un vocable qui satisfait ma conscience. Ces travaux, chers maîtres, je vous les rends; en effet je dois considérer comme vôtres ce que je n'aurais pu découvrir si je n'avais été formé par vous. Toutefois je revendique comme mon bien propre ce qui, encore imparfait, est indigne de vous.

Jamais ne s'effacera de notre mémoire le noble visage de Monsieur le Professeur PICON, penché sur ses abaqes, infatigable artisan de la science. Ce fut notre premier maître et initiateur. Nous le prions de bien vouloir accepter l'expression de toute notre respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur DOMANGE, depuis notre entrée au laboratoire, s'est toujours intéressé d'une façon bienveillante à notre travail. Il n'a cessé de nous prodiguer ses encouragements et de nous faire bénéficier de ses judicieuses critiques, ce dont nous avons été profondément touché. Nous le remercions de nous faire le grand honneur d'avoir accepté d'être le Président du jury de notre thèse.

La présence de Monsieur le Professeur GUILLOT nous honore particulièrement. Elle était nécessaire pour parfaire cette docte assemblée : son jugement de physicien nous sera précieux. Nous nous permettons de lui adresser le témoignage de notre reconnaissance.

Les mots sont pauvres pour exprimer toute l'admiration que nous n'avons cessé de vouer à Monsieur le Professeur FLAHAUT, notre maître si attachant par son érudition éclectique et sa flatteuse camaraderie. Nous ne saurions assez le remercier d'avoir mis à notre disposition à tout instant et infatigablement, les ressources de son esprit scientifique. Il fait partie du jury de notre thèse; de cela encore nous lui sommes profondément reconnaissant.

Nous avons eu le bonheur d'avoir à nos côtés, Mademoiselle GUITTARD, dont la présence apaisante et la sûreté de vue ont éclairé non seulement nos recherches, mais encore notre séjour dans ce laboratoire. Ses connaissances de spécialiste de Radiocristallographie nous ont été extrêmement précieuses.

Monsieur KHODADAD, Chargé de recherches au C. N. R. S., nous a précédé dans l'étude des sélénures par ses importants travaux encore en cours, sur les sels d'uranium. Il a eu l'extrême amabilité de bien vouloir nous initier au montage délicat et au fonctionnement de son appareil de préparation. C'est un plaisir pour nous de reconnaître ici son obligeante gentillesse.

Il nous paraît naturel de réserver une place à part à Madame PATRIE, qui s'est montrée prodigue de conseils amicaux et qui nous a fait participer de son esprit de finesse. Qu'elle trouve ici nos hommages respectueux.

Nous remercions M. DAGRON, assistant, pour ses conseils de chimie analytique.

Que tous les camarades de laboratoire, pour leur grande gentillesse, soient assurés de nos remerciements les plus amicaux.

Nous tenons particulièrement à exprimer nos remerciements à Monsieur TROMBE et à Monsieur LORIERs pour la grande libéralité avec laquelle ils nous ont fourni des terres rares, qu'ils préparent dans leur laboratoire de Bellevue.

La Société des Terres Rares, dont nous sommes également débiteur, a droit à toute notre reconnaissance.

INTRODUCTION

Depuis quelques années, les combinaisons sulfurées formées par les éléments des terres rares ont fait l'objet d'études approfondies. Devant l'ampleur des résultats obtenus dans cette voie au Laboratoire de Chimie Minérale de la Faculté de Pharmacie de Paris, Monsieur le Professeur DOMANGE a décidé d'entreprendre des recherches parallèles sur les séléniures de ces éléments. Il nous a fait le grand honneur de nous confier ce travail.

Le soufre et le sélénium, étant deux éléments voisins, les analogies et les différences dans les combinaisons de ces éléments avec une même série de métaux sont riches d'enseignement. Certaines propriétés s'accroissent, d'autres s'estompent; la comparaison des résultats est utile. Lorsque des phénomènes paraissent aberrants dans l'une des séries, ils deviennent logiques quand ils se reproduisent dans l'autre série.

Nous étudions dans ce travail le système sélénium-lanthanides du lanthane au gadolinium. Les éléments du lanthane au gadolinium forment un groupe particulièrement homogène. Ceci est en accord avec la structure électronique. Le gadolinium constitue une charnière. Nous savons qu'une orbitale f à demi-complète présente une particulière stabilité. Or du lanthane au gadolinium la sous-couche $4f$ passe, par remplissage progressif, de 0 à 7 électrons. A partir du gadolinium on assiste à une évolution différente des propriétés.

Notre travail est exposé dans l'ordre suivant :

Chapitre I : Bibliographie.

II : Appareils et Techniques.

III : Les polyséléniures.

IV : Les séléniures Me_2Se_3 , type Th_3P_4 , à grand domaine d'homogénéité.

V : Etude sommaire des oxyséléniures.

VI : La phase $MeSe$.

VII : Conclusion.

CHAPITRE I

Bibliographie

Les travaux sur le système sélénium-lanthanides sont peu nombreux. Les premiers datent de 1937.

Préparation.

KLEMM et KOCZY (1) ont fait agir l'hydrogène sélénié gazeux sur le composé approprié de l'élément de la terre rare à haute température. Les oxydes de La, Ce, Pr, donnent quantitativement en 5 heures environ les polyséléniures de formule Me_2Se_4 . La température a été portée progressivement de 600° à 1000° . L'oxyde de néodyme a fourni dans ces conditions un produit de formule $Nd_2Se_{3,5}$. Un traitement ultérieur n'augmente pas la teneur en sélénium, elle n'atteint jamais la valeur calculée pour le polyséléniure. Pour le samarium, l'oxyde ne réagit complètement que par une attaque très longue, mais pour donner seulement le séléniure simple. Les auteurs n'ont pu mettre en évidence aucun indice de la formation d'un polyséléniure. A partir des polyséléniures de La, Ce, Pr, Nd, ils ont obtenu les séléniures de l'état trivalent après 30 à 60 minutes de chauffage dans le vide à une température de 600° - 800° .

KLEMM et SENFF (15) préparent le séléniure d'euporium $EuSe$ en soumettant le chlorure d'euporium $EuCl_2$ à un courant d'hydrogène à 600° C en présence de sélénium. L'euporium est divalent dans ce composé comme on peut le déduire des mesures de magnétisme.

	Températures : $+20^\circ$ C		-78° C		-183° C	
	Z_a	μ	Z_a	μ	Z_a	μ
EuSe	24.800	7,65	39.000	7,88	85.500	7,87
paramètre $a = 6,173 \pm 0,001$ kX						

L'action de l'hydrogène sélénié pendant 5 heures entre 500 et 900° sur le chlorure de cérium aboutit au séléniure simple selon BANKS, STRIPP, NEWKIRK et WARD (2). L'hydro-

gène sélénic sur le cérium fraîchement limé, à 1200° pendant 5 heures, conduit à un produit noir, baptisé « type complexe » de sélénure par ces mêmes auteurs. Enfin quand l'oxyde de cérium a été utilisé comme matériau de départ, la nacelle contient un produit brun avec quelques parcelles noires : les deux produits donnent le même spectre hexagonal, identique à celui de l'oxysulfure de cérium III.

En réduisant par le sodium le sélénure de cérium III, BANKS et ses collaborateurs ont préparé un sélénure de cérium II isomorphe de CeS.

JANDELLI (3) a fait la synthèse des monochalcogénures de La, Ce, Pr et Nd, directement à partir des éléments. Il a suivi la marche de la réaction aux rayons X et a constaté la formation successive des composés Me_2Se_3 , Me_3Se_4 et MeSe . Ce dernier composé n'apparaît qu'à 1000° C.

Propriétés.

Tous ces sélénures sont des solides colorés (1). Les polysélénures sont tous gris noirs. Les sélénures simples ont des couleurs vives et variées. L'analyse cristallographique de ces composés a été envisagée, toujours par KLEMM et ses collaborateurs. Ils ont seulement fait ressortir l'analogie de réseaux de La_2Se_4 et Pr_2Se_4 (pas d'essai sur Ce_2Se_4). Pour les sélénures de l'état trivalent deux types différents de réseaux apparaissent : ils les ont désignés par les lettres α et β .

La série α comprend La Ce Pr Nd

La série β comprend Sm et Dy

Nous rassemblons dans un tableau les différentes caractéristiques de ces composés données par KLEMM et ses collaborateurs (1).

	densité	couleur		densité	couleur
La_2Se_4	6,32	gris-noir	La_2Se_3 (à partir de La_2O_3)	6,19	rouge carmin
			(à partir de La_2Cl_3)	6,02	rouge carmin
Ce_2Se_4	6,53	gris-noir	Ce_2Se_3	6,34	bleu noir
Pr_2Se_4	6,64	gris-noir	Pr_2Se_3	6,48	rouge carmin
			Nd_2Se_3	6,67	noir violet
			Sm_2Se_3	7,10	gris noir

KLEMM et KOCZY ont évalué les susceptibilités magnétiques des principaux séléniures des éléments des terres rares. Les valeurs sont données pour différentes températures en susceptibilités moléculaires rapportées à un atome de métal, χ_a , et elles sont comparées à celles fournies par les oxydes.

	T° K	Oxydes ($\chi_a \cdot 10^{-6}$ CGS)	séléniures ($\chi_a \cdot 10^{-6}$ CGS)
Ce	9°	—	5980
	195°	—	3530
	293°	—	2515
Pr	9°	10050	12800
	195°	6120	6580
	293°	4410	4550
Nd	9°	12200	13000
	195°	6440	7000
	293°	4600	4900
Sm	9°	1310	1425
	195°	1140	1145
	293°	1070	1000

Les données numériques correspondent aux susceptibilités normales des ions trivalents des lanthanides.

JANDELLI a publié les paramètres des sous-séléniures de La, Ce, Pr et Nd. Il a donné la densité de NdSe. Ces valeurs sont les suivantes :

LaSe	6,051 kX	
CeSe	5,980	
PrSe	5,935	
NdSe	5,897	(densité 7,04; Théorie 7,84)

Aucun travail n'a été publié concernant le système sélénium-lanthanides depuis 1955.

CHAPITRE II

Appareils et Techniques

Préparation.

L'appareil de préparation des polyséléniures et des séléniures normaux est représenté sur la figure (I). C'est l'appareil mis au point et utilisé par KHODADAD (4).

A. — Description :

Il comprend trois parties :

a) une série d'éléments pour la purification et la réserve d'hydrogène.

b) un tube contenant du sélénium qui pourra être chauffé.

c) le four où se fait la réaction de formation des séléniures.

a) L'hydrogène arrive dans le barboteur B servant seulement de compte-bulles. Le barboteur rempli d'acide sulfurique permet d'apprécier le débit du gaz qui est le même à chaque préparation (débit de 800 cc par heure). Ainsi réglé, le courant gazeux passe dans le tube C rempli de laine de cuivre que l'on maintient entre 500 et 550° par chauffage électrique. Dans ces conditions, les traces d'oxygène se transforment en eau; le cuivre est constamment et automatiquement régénéré. L'hydrogène humide traverse ensuite le tube D qui contient les desséchants (chlorure de calcium en granulés et potasse fondue). Il est ainsi débarrassé de toute trace d'eau : initiale ou résultant de la réaction précédente. La partie comprise entre les rodages Rd_2 et Rd_3 constitue un relais à gaz qui permet également de juger de la pression.

b) On raccorde un tube de pyrex plein de sélénium au dispositif ci-dessus. Le sélénium est porté à 500-600° grâce à un four électrique à régulation automatique (G).

c) Un four à résistance de Kanthal (H) placé à la suite

permet d'atteindre une température de 1200° . Il chauffe un tube d'alundum dans lequel est placée une nacelle contenant le produit à transformer. La température est mesurée à l'aide d'un couple de kanthal. La différence de potentiel, engendrée par ce couple, est identique à celle que fournirait un couple ATE-BTE. L'appareil se termine par un récipient contenant de la potasse en solution aqueuse qui capte l'hydrogène sélénicié.

B. — *Mise en marche de l'appareil.*

Le tube C est chauffé avant toute manipulation. Le relais n'étant pas installé, on réalise le vide dans la première partie de l'appareil à partir du rodage Rd_1 . On introduit l'hydrogène par le robinet R_1 ouvert progressivement. On fait le vide et le remplissage une seconde fois.

Le robinet R_2 est ensuite fermé. On raccorde le relais. On branche l'appareil à vide par le rodage Rd_3 . Le mercure monte dans la cloche E. On l'arrête à quelques millimètres de l'extrémité libre de la voie V_2 . On ferme les robinets R_3 et R_4 et on fait rentrer l'hydrogène. Celui-ci se dégage bulle à bulle sous la cloche par la voie V_1 . On renouvelle cette opération trois fois. Ainsi l'appareil débarrassé d'air contient de l'hydrogène pur et sec. Ces opérations sont faites une fois pour toutes.

On dispose à la suite du relais le tube rempli de sélénium et le four à résistance de kanthal avec son tube en alundum. Le robinet R_4 fermé, on fait le vide dans la partie restante de l'appareil. On s'assure que celle-ci maintenue sous vide durant quelques minutes n'a pas admis d'air. On y fait entrer l'hydrogène qui se trouve dans la cloche E, en ouvrant le robinet R_4 . D'autre part le courant d'hydrogène arrive bulle à bulle sous la cloche par la voie V_1 , sans que l'on risque une aspiration. On referme le robinet R_4 et l'on fait une seconde fois le vide et le remplissage. Quand on a atteint la pression atmosphérique, visible par le niveau du mercure dans la cloche E, on remplace le raccord de l'appareil à vide par un barboteur I contenant une solution aqueuse de potasse, puis on ouvre les robinets R_3 et R_5 . L'hydrogène passe alors régulièrement dans l'ensemble de l'installation qui est prête pour la chauffe.

Un chronorupteur placé dans le circuit électrique du four à résistance de kanthal permet l'arrêt automatique du courant.

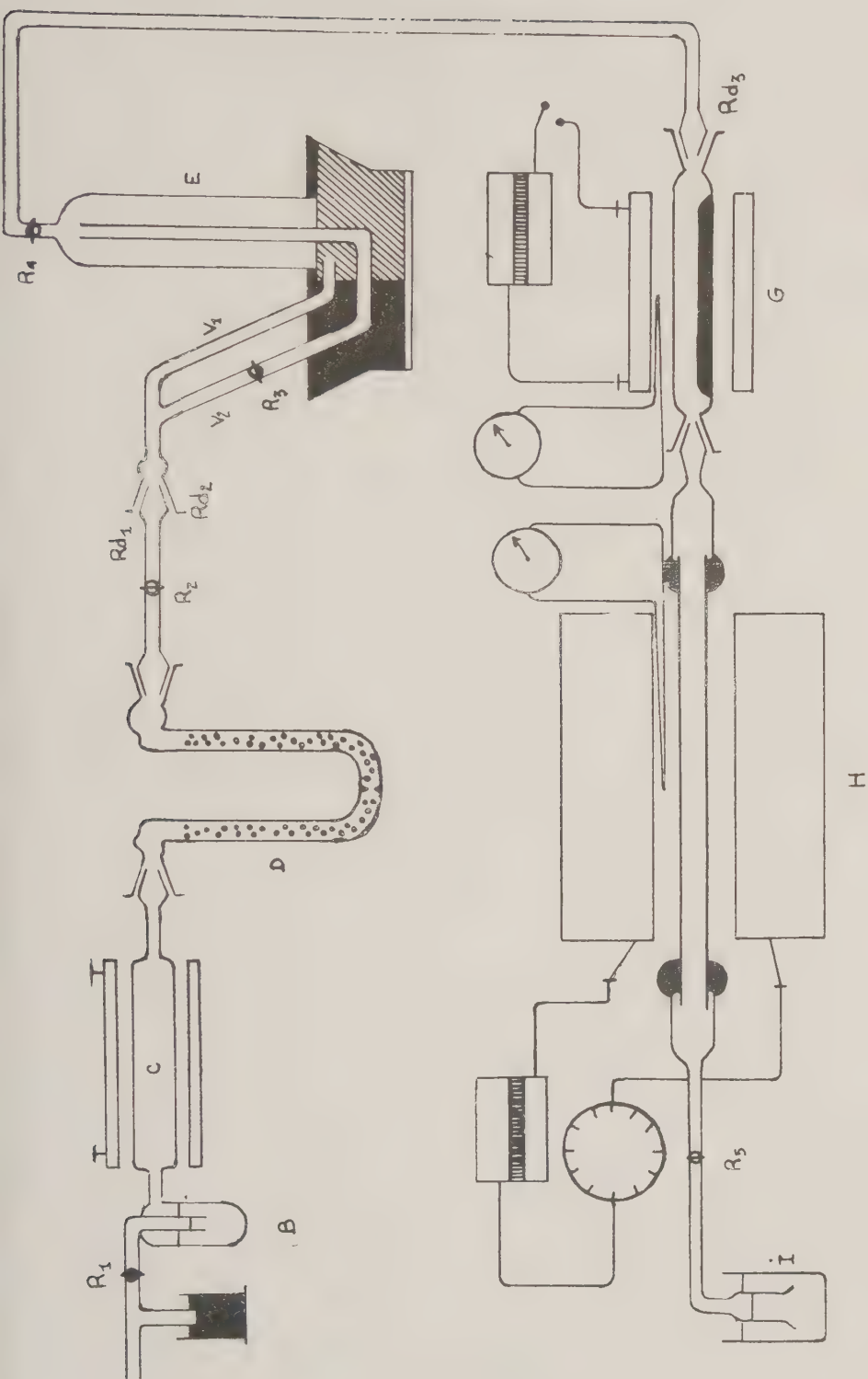


FIGURE 1

Lors de la préparation des polysélénures, l'hydrogène sélénié circule dans l'appareil jusqu'au refroidissement complet du tube où se fait la réaction. Pour obtenir les sélénures Me_2Se_3 , on isole le four C (qui donne H_2Se) par un interrupteur (K).

Lorsque l'on réalise des préparations à des températures supérieures à 1200°C on utilise le four mis au point par PICON et décrit par FLAHAUT (5). On peut atteindre 2200°C avec une pression de $1/2500^\circ$ de millimètre de mercure.

Propriétés physiques.

Radiocristallographie.

Pour nos diagrammes de poudre, nous employons la méthode DEBYE-SCHERRER, avec rayonnement du cuivre, filtré au nickel. Les étalonnages sont faits par comparaison avec un cliché de cuivre. Les résultats sont donnés en unités kX.

Densimétrie.

Les mesures sont effectuées au pycnomètre de Damiens, par rapport au tétrachlorure de carbone, suivant la technique décrite par Mlle GUITARD (6) et Mme PATRIE (7).¹

Magnétochimie.

Les déterminations sont faites au laboratoire selon la méthode de PASCAL. Les résultats sont exprimés en susceptibilités moléculaires par atome de métal.

Analyse chimique.

Différents modes opératoires sont utilisés, qui varient selon les auteurs, pour le dosage du sélénium dans les sélénures métalliques. Les méthodes employées se distinguent, tant par le réactif d'attaque du produit pour sa mise en solution, que par la marche à suivre dans le dosage du sélénium proprement dit. Nous ne parlerons ici que des procédés gravimétriques. Nous effectuons toujours nos estimations par gravimétrie, suivant ainsi l'exemple de nos collègues au laboratoire. En effet nous pensons que la gravimétrie offre sur la volumétrie des avantages de sélectivité et de contrôle pour nos dosages.

Certains auteurs traitent le séléniure par l'acide nitrique concentré ou par l'eau régale : tout le sélénium doit passer à l'état d'ion sélénieux. Après plusieurs évaporations de la solution au bain-marie, avec de l'acide chlorhydrique pour

chasser l'acide nitrique, ils précipitent le sélénium à l'ébullition par l'anhydride sulfureux.



La liqueur est filtrée sur un creuset de Gooch. Le précipité de sélénium lavé à l'eau puis à l'alcool absolu est séché à 105° C et pesé.

KLEMM et KOCZY placent le séléniure dans une nacelle située dans un tube de quartz. Ils font passer sur la substance un courant de chlore, chauffent tout d'abord avec une petite flamme puis vers la fin de la réaction portent à incandescence. Le chlorure de sélénium formé est recueilli dans deux tubes de Péligot contenant une solution d'acide chlorhydrique 2 N. Le résidu, dans la nacelle, qui souvent renferme du sélénium, est dissous dans l'acide nitrique concentré et ajouté au premier prélèvement. Le sélénium est ensuite précipité par l'anhydride sulfureux et pesé comme précédemment.

Une attaque par le brome en milieu aqueux, légèrement acidifié par l'acide chlorhydrique, peut être également réalisée. Il se fait des bromures de sélénium Se_2Br_2 et SeBr_4 qui sont décomposés par l'eau en acides sélénieux et bromhydrique.

La première méthode citée, qui préconise une attaque par l'eau régale, donne des résultats defectueux. L'attaque nitrique est trop vive et de l'hydrogène sélénié s'échappe avant d'être oxydé, d'où un déficit important en sélénium. De plus les évaporations nécessaires à l'élimination de l'acide nitrique sont laborieuses. Enfin la précipitation du sélénium par l'anhydride sulfureux ne permet pas de réaliser dans la solution la concentration en réducteur souhaitable et immédiatement efficace.

La dissolution de la prise d'essai dans le brome en milieu aqueux est également trop brusque et difficilement contrôlable, même si le brome est ajouté goutte à goutte. Elle entraîne la formation transitoire de composés volatils et nécessite le chauffage, au moins pour chasser l'excès de brome, occasionnant ainsi des pertes sensibles.

Nous préférons utiliser l'oxydation par le chlore : la prise d'essai (entre 120 et 150 milligrammes) est additionnée d'une petite quantité d'eau (environ 5 cc). Le chlore, fourni par un tube, arrive à la partie supérieure de la fiole d'Erlenmeyer

contenant la substance dont on fait le dosage. Le gaz descend; le chlore en excès emplit ainsi totalement l'enceinte où se trouve le produit et une telle atmosphère empêche absolument tout dégagement d'hydrogène sélénié qui pourrait se former étant donné l'acidité de la solution. L'hydrogène sélénié est immédiatement oxydé. La réaction se fait, lente et régulière. Sa vitesse varie d'ailleurs avec les sélénures : ceux-ci réagissent d'autant plus facilement qu'ils sont plus pauvres en sélénium. Si l'on veut accélérer la dissolution, on incline légèrement l'erlenmayer : ainsi on rassemble le liquide et on découvre le séléniure : le gaz diffuse directement dans les grains mis à nu. L'attaque est spectaculaire; les grosses particules s'amenuisent rapidement. A peine la masse commence-t-elle à s'échauffer, on la recouvre de liquide, évitant ainsi toute perte qui pourrait se produire par volatilisation. Après un temps qui varie du simple au double (une heure ou deux) suivant les cas, c'est une solution limpide légèrement verdâtre qui emplit l'erlenmeyer. On porte la solution à l'ébullition douce pendant quelques minutes pour éliminer le chlore dissous ainsi que l'acide hypochloreux. On acidifie par l'acide chlorhydrique (6 cc environ) pour que la solution résultante ait un titre ≤ 6 N : au-dessus de 6 N, il se formerait SeO_2 , 2 HCl aisément volatilisable. Si la solution n'est pas suffisamment acide, au contraire, l'hydrazine ajoutée par la suite précipiterait la terre rare sans précipiter le sélénium. A ce stade, on fait agir l'hydrazine : sous l'action de l'hydrazine en solution aqueuse à 10 % et à l'ébullition (environ 20 cc), le sélénium précipite; une quantité immédiatement suffisante de réducteur qui amène le sélénium à l'état élémentaire est nécessaire pour empêcher la formation de SeCl_2 volatil. C'est le sélénium rouge qui apparaît, se transformant vite sous l'influence de la chaleur en sélénium gris. On porte le dosage à l'étuve où on le maintient à peu près deux heures à 80° C environ, pour que tout le précipité se rassemble en grains suffisamment gros et que la liqueur surnageante soit parfaitement limpide. On sépare alors le sélénium sur un creuset filtrant en verre fritté de porosité 4. Ce creuset a séjourné auparavant à l'étuve à 105° C pendant une heure et a été pesé. On lave le précipité de sélénium, on l'essore à la trompe à eau et on place le creuset plein à l'étuve, une heure à 105° C. On pèse. On a ainsi le pourcentage en sélénium de la prise d'essai.

Le filtrat abondant, provenant de l'opération précédente est concentré et traité en vue d'évaluer l'élément de la terre rare. Le principe du dosage est fondé sur l'insolubilité, dans certaines conditions, des oxalates de lanthanides ; en effet l'acide oxalique, en présence d'un acide minéral relativement concentré (HCl 2 N), est le réactif le plus sélectif des lanthanides qu'il précipite à l'état d'oxalates hydratés.

$2 \text{La}^{3+} + 3(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-} = \text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (la forme la plus fréquente est le décahydrate).

La thermolyse des oxalates aboutit ensuite à l'oxyde que l'on pèse. On a ainsi le pourcentage de métal de la prise d'essai. Mais certaines précautions sont à prendre, découlant des propriétés de ces oxalates. Ainsi, si la solubilité dans l'eau à 25° C est de l'ordre de 10^{-6} mole par litre (du lanthane au gadolinium), elle s'élève notablement en présence d'un excès d'acide pour devenir relativement grande quand on ajoute au milieu un acide minéral très concentré. Aussi doit-on acidifier la liqueur avec une quantité d'acide chlorhydrique juste suffisante. La solution à doser contenant également des ions ammonium NH_4^+ , il faut savoir qu'il est important de mesurer assez exactement le volume de la solution d'acide oxalique utilisée car la solubilité des oxalates de lanthanides dans l'oxalate d'ammonium n'est pas négligeable. Tenant compte de ce qui précède on opère comme suit : On neutralise la liqueur acide, séparée du sélénium, en ajoutant goutte à goutte de l'ammoniaque jusqu'à apparition d'un léger louche à chaud. Le précipité d'hydroxyde de lanthanide ainsi formé est redissous dans le minimum d'acide chlorhydrique. On fait tomber l'acide oxalique (N/5) goutte à goutte, en quantité calculée approximativement, en agitant et à l'ébullition. On laisse reposer 24 heures le précipité cristallin, on filtre sur un filire sans cendre, on lave et on sèche à l'étuve. On calcine dans un creuset de porcelaine, d'abord au bec Bunsen, jusqu'à ce que l'on obtienne un résidu ayant la couleur franche de l'oxyde, puis au four à moufle pendant une heure (900°).

Dans le cas du praséodyme, il est difficile de définir exactement la formule de l'oxyde calciné, ce métal possédant des oxydes instables. On le dose alors sous forme de sulfate; il suffit d'ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique après calcination de l'oxalate. On chauffe ensuite doucement pour chasser l'excès d'acide jusqu'à cessation de fumées blanches.

On répète cette opération plusieurs fois jusqu'à obtention d'un produit absolument homogène. Le sulfate de praséodyme est vert et suffisamment stable pour donner des résultats exacts et constants.

En plus de la méthode que nous venons de décrire on dispose pour les sélénures de cérium d'un procédé de dosage partiel mais rapide. Ces sélénures fournissent, par calcination pure et simple, de l'oxyde CeO_2 pur. De cette façon on peut évaluer directement et très rapidement le pourcentage de cérium que renferme un échantillon.

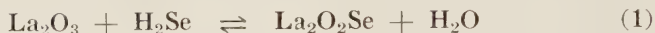
Les Polyséléniures

Préparation et description des produits obtenus.

Les polyséléniures s'obtiennent en faisant passer un courant d'hydrogène pur et sec successivement sur du sélénium porté à 450-500° C et sur la terre rare. Après passage sur le sélénium, la phase gazeuse réagissante est un mélange d'hydrogène, d'hydrogène sélénié et de sélénium. L'hydrogène sélénié se forme à partir de 200° C; à 500° C, la vitesse de réaction et le degré de dissociation sont tels que la teneur en hydrogène sélénié est maximum : à peu près 40 %. La terre rare est chauffée indifféremment dans une nacelle d'alumine ou de graphite. Le rôle catalytique de ce dernier n'a pu être mis en évidence dans la préparation des séléniures; cette propriété les sépare des sulfures : FLAHAUT et GUTTARD (8) n'ont pu obtenir de sulfures en l'absence de graphite. Nous avons opéré à différentes températures, de 450° à 1250° C. A 450° C le polyséléniure se forme déjà, mais la réaction très lente risque de ne pas être complète : après 12 heures il y a encore des traces d'oxyséléniures. A 1250° C on réalise la transformation totale de l'oxyde et le composé résultant ne contient plus d'oxygène. Pensant que les polyséléniures se dissocient quand la température s'élève, pour une pression donnée, nous avons chauffé à basse température (600° C) pendant 7 heures et en présence de H_2Se , le produit traité dans un premier temps à 1250° C, en vue de réaliser un maximum de saturation en sélénium. Cette expérience conduite plusieurs fois sur le polyséléniure de samarium qui est le moins stable, n'a pas augmenté sa richesse en sélénium; il n'y a aucune variation de poids. Le facteur primordial de la préparation est la pression en gaz sélénihydrique qui doit être suffisante pendant tout le temps de la réaction. Si cette pression est déficitaire on aboutit au séléniure simple.

Signalons en passant un mode de formation de ces polycomposés : ils apparaissent dans l'action du sélénium sur le séléniure simple en tube scellé, à 600° C. Dans ce cas il peut subsister du sélénium libre difficile à éliminer.

L'action de l'hydrogène sélénié et du sélénium sur l'oxyde se fait par étapes : c'est autant de réactions d'équilibre qui interviennent et qui sont indépendantes. L'équilibre rend compte pour une température fixée et un élément donné de la combinaison obtenue :



Ce sont trois équilibres univariants successifs.

Les différents produits intermédiaires pourraient ainsi être obtenus pour des temps et des températures convenables; en réalité il est malaisé de s'arrêter à l'équation (2), car, comme il suit de ce qui a été énoncé plus haut, si la pression en hydrogène sélénié est suffisante, les deux réactions (2) et (3) se succèdent immédiatement. L'oxyséléniure est plus facile à mettre en évidence; il apparaît sûrement si de l'eau est introduite dans le système. Nous l'avons eu ainsi accidentellement. De toutes façons le terme final est le polyséléniure (3). L'épaisseur de la couche formée étant proportionnelle au temps de chauffe, celui-ci a été déterminé en fonction de la quantité à transformer. (9 heures à 1250° par exemple pour 2 à 3 grammes d'oxyde de lanthanide).

Tous les polyséléniures sont des solides gris-noirs, ternes, parce que microcristallins. Préparés au-dessous de 1000° C et jusqu'à cette température, ils sont pulvérulents, au-dessus, ils sont frittés. L'élévation de la température de préparation, n'augmente pas la taille des cristaux. Des essais ont été faits à partir des chlorures anhydres : les produits résultants, plus brillants, réfléchissent assez fortement la lumière, mais les monocristaux ne sont pas suffisamment gros pour permettre une étude séparée aux rayons X qui donnerait leur structure sans ambiguïté.

**Justification de l'appellation polyséléniure ;
analyses et formules.**

La susceptibilité magnétique rapportée à un atome de métal est voisine pour chacun des polyséléniures de celle des séléniures simples correspondants, comme le montre le tableau ci-dessous :

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd	
$\chi_m \cdot 10^{+6}$:	-32	2220	4631	4763	1200	22875	poly- [séléniures
	-69	2070	4465	4700	1100	21994	sélé- [niures normaux

Il faut donc conclure que, dans tous ces composés, le métal est trivalent. Il engage dans la liaison ionique ses trois électrons $5d^1$ et $6s^2$. Rappelons à ce propos la structure électronique de l'ion Me^{3+} des lanthanides : elle se présente comme suit :

La	squelette du xénon		$5s_2, 5p_6$		
Ce	»	»	$4f_1$	»	»
Pr	»	»	$4f_2$	»	»

..... les électrons supplémentaires se placent en $4f$ jusqu'au lutécium $4f^{14}$.

La trivalence du métal dans les combinaisons étudiées ici, fait de celles-ci de véritables polycomposés. Ainsi sont justifiées et requises la dénomination « polyséléniure » et l'écriture de la formule Me_2Se_4 avec les ions Me^{3+} et $(Se-Se)^{2-}$ et Se^{2-} .

Cependant ces produits ne répondent pas toujours à la formule Me_2Se_4 : ils présentent des écarts à la composition fixe ou idéale. Ces écarts variant avec la température, la pression d'hydrogène sélénié ou l'élément de la terre rare. Dans le vide à chaud, les polyséléniures Me_2Se_4 cèdent du sélénium (voir propriétés des polyséléniures), sans changement de phase. Ces composés qui s'éloignent ainsi de la formule théorique pourraient s'écrire : $MeSe_{4-x}$ ou $Me_{2+x}Se_4$. La première expression, seule, est correcte : elle marque une combinaison qui est déficitaire en sélénium ; cette soustrac-

tion entraîne une contraction de la maille cristalline effectivement constatée, dont nous parlons dans la partie cristallographique de cet exposé. On devrait enregistrer également une diminution de la masse spécifique, mais celle-ci n'est pas assez sensible pour apparaître dans les chiffres expérimentaux, lorsqu'il s'agit de produits qui ont perdu peu de sélénium. Si le déficit en sélénium est suffisant, malheureusement il apparaît conjointement à la phase quadratique, la phase cubique du sélénium normal, ce qui enlève toute signification à la mesure de densité. De toute façon on trouve, même pour les composés stoechiométriques, des densités inférieures à celles calculées théoriquement.

Dans les conditions de préparation indiquées précédemment, l'oxyde de lanthane conduit au polysélénium stoechiométrique. Nous avons obtenu les produits suivants :

La_2Se_3	Se %	La %
Trouvé	52.91	46.53
	53.20	46.60
	53.53	46.39
	52.50	46.85
<i>Théorie</i>	53.28	46.72

Il en est de même pour l'oxyde de cérium, comme en témoignent les résultats analytiques ci-après :

Ce_2Se_3	Se %	Ce %
Trouvé	53.00	46.88
	52.82	47.12
	53.10	47.00
	52.74	46.63
		47.10
		46.90
<i>Théorie</i>	52.99	47.01

L'oxyde de praséodyme se comporte encore pareillement :

Pr_2Se_3	Se %	Pr %
Trouvé	52.70	47.88
	52.81	46.91
<i>Théorie</i>	52.85	47.15

Mais l'oxyde de néodyme réagit beaucoup plus difficilement; il donne des résultats inconstants. Nous obtenons toutefois le produit stoechiométrique.

Nd_2Se_3	Se %	Nd %	
Trouvé	52,10	47,66	
	52,15	47,60	
<i>Théorie</i>	52,26	47,74	
$Nd_2Se_{3,83}$	50,80	48,55	cette formule est établie à partir du pourcentage de métal moyen (48,65%)
	50,99	48,79	

Ce phénomène s'accroît avec le samarium dont nous ne connaissons pas le polysélénure idéal. Les produits obtenus sont tous semblables. Ils correspondent à $Sm_2Se_{3,6}$.

$Sm_2Se_{3,6}$	Se %	Sm %
Trouvé	48,75	51,44
	48,09	51,18
	48,46	51,54
	48,50	51,10
<i>Théorie pour :</i>		
Sm_2Se_3	51,21	48,78
$Sm_2Se_{3,6}$	48,58	51,42

Le gadolinium présente un comportement analogue; nous avons préparé chaque fois $Gd_2Se_{3,64}$.

$Gd_2Se_{3,64}$	Se %	Gd %
Trouvé	47,84	52,15
	47,88	52,00
<i>Théorie pour :</i>		
Gd_2Se_3	49,84	50,16
$Gd_2Se_{3,64}$	48,28	51,72

Une différence de stabilité des polysélénures en liaison avec la grosseur du cation peut expliquer la diminution de réactivité constatée. Le phénomène de l'empêchement stérique joue certainement un rôle important. Lorsque les dimensions de l'ion métallique sont trop faibles, on ne peut pas toujours grouper autour de lui le nombre maximum de particules électro-négatives. Le rayon cationique, en effet, décroît régulièrement du lanthane au lutécium, l'augmentation de la charge du noyau produisant une contraction progressive de l'enveloppe électronique. L'électropositivité varie, elle aussi, parallèlement. Il semble donc que le polysélénure stoechiométrique soit stable si $R_+ \geq 1 \text{ \AA}$ (rayon ionique du néodyme); à partir du samarium, les préparations que nous effectuons ne conduisent pas au polysélénure théorique, on peut dire

encore que plus l'énergie de réseau sera petite, plus les poly-composés seront stables, l'énergie réticulaire étant proportionnelle au volume, selon la formule : $\Phi = -\pi \frac{e^2}{a} A$

où l'on a :

Φ énergie de formation par mole.

π volume molaire.

a distance qui sépare les deux ions.

A la constante de Madelung qui dépend de la structure.

Soulignons enfin, pour terminer ce paragraphe, le rôle des tensions de dissociation : il ne serait pas surprenant d'obtenir un polysélénium de samarium ou de gadolinium plus riche en sélénium que celui que nous avons préparé en soumettant le corps de départ (sélénium normal par exemple) à une pression de vapeur de sélénium supérieure à la tension de dissociation du polysélénium et à une température inférieure à celle qui correspond à l'équilibre pour cette pression.

Radio-cristallographie.

Les spectres de rayons X sont très voisins de ceux des polysulfures précédemment étudiés au laboratoire. Rappelons que ces derniers sont cubiques du lanthane au samarium inclus et quadratiques ensuite. La maille quadratique peut être considérée comme une déformation de la maille cubique, qui se manifeste sur le diagramme de rayons X par l'apparition de raies nouvelles qui sont en réalité des raies dédoublées : ex. : les raies 003 et 221, confondues dans la maille cubique, se dissocient et s'individualisent dans la maille quadratique. Les polyséléniums ne donnent jamais de spectre cubique vrai : il y a toujours une déformation : la maille est quadratique ou pseudo-cubique comme nous allons le montrer.

Les clichés, nets, très semblables dans toute la série offrent des raies groupées par deux ou trois dont la disposition et l'intensité relative sont à peu près équivalentes pour les différents spectres de tous les composés étudiés. Ceux des premiers termes, du lanthane au néodyme, pourraient à première vue paraître cubiques : les raies (003-221) (205-423), par exemple, ne sont pas distinctes : cependant les abaques de Hull n'offrent pas une bonne coïncidence pour $c/a = 1$ et le paramètre a ne serait pas constant d'un bout à l'autre

du cliché, comme le montrent les chiffres ci-dessous, obtenus pour un polyséléniure de lanthane 8,476, 8,440, 8,437, 8,461, 8,476, 8,450, 8,469, 8,502, 8,475, 8,514, 8,488, 8,492, 8,491.

Mais tous les spectres, du lanthane au gadolinium, s'interprètent bien si l'on admet une maille quadratique avec un rapport c/a voisin de 1. Le dépouillement des radiogrammes permet de distinguer les raies d'indice 206 et 602, qui, presque confondues dans certains spectres, encore que toujours nettement distinctes (elles se confondent dans le système cubique), se séparent de plus en plus dans d'autres, la raie 602 se rapprochant d'une troisième raie, de sorte que la position relative de ces trois raies est fort caractéristique et significative. Notons que l'enchevêtrement des abaques de Hull à ce niveau ne permet pas de décider absolument entre 602 et 620. On a alors recours, pour déterminer les indices corrects, au calcul de $1/d^2$. En effet dans le système quadratique, on a :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$1/d^2$ est calculé à partir des paramètres : le chiffre obtenu est comparé avec $1/d^2$ expérimental. Il doit naturellement y avoir identité. Cette vérification a été faite chaque fois que la méthode graphique de Hull laissait subsister des doutes quant au choix des véritables indices. Dans le cas dont nous débattons, l'accord du calcul et de l'expérience impose 602.

Ces raies (206 et 602) fournissent ainsi un moyen précis et sûr de calcul du rapport c/a que peu de raies, par ailleurs, sont susceptibles de donner. Si la différence entre les distances $2l$ mesurées augmente de $1/10^\circ$ de mm, le rapport c/a augmente seulement de $1/1000^\circ$. Avec 003 et 221, une différence de $1/10^\circ$ sur $2l_{(221)}$ se répercute par une différence de 0,5 pour 1000 dans le résultat et cette même différence sur $2l_{003}$ entraîne une variation de 3 pour 1000 donc beaucoup plus importante.

Le paramètre (a) est déterminé directement à partir de 220, au début du cliché, et surtout de 400; en effet plus les raies sont loin du centre, plus la précision est grande. Il est aisé ensuite d'obtenir (c) dont l'ordre de grandeur est donné également par 002.

Si on examine l'ensemble des indices de Miller, on constate que tous les indices h et k sont pairs. Par analogie avec le tellure de cérium $CeTe_2$ (voir NADERI (9)), cette propriété nous a conduit à envisager une maille plus petite avec un paramètre (a) réduit de moitié. Nous avons vérifié, par exemple, que la maille du polysélénure de gadolinium s'interprète bien avec un rapport c/a voisin de 2. Une telle possibilité ne se présente pas pour les polysulfures : une raie très faible dont les indices sont 310 apparaît constamment. Néanmoins nous conservons pour les polysélénures la maille double en raison de l'extraordinaire similitude tant chimique que cristallographique des polysélénures et des polysulfures. Le tellure de cérium, espèce chimique purement réticulaire, sans aucun caractère salin, s'écarte notablement de ces derniers composés : les propriétés du tellure qui diffèrent nettement de celles du sélénium et du soufre devaient le laisser prévoir.

Les résultats obtenus mettent en lumière une évolution progressive au sein de la série des lanthanides. Le paramètre (c) diminue régulièrement du lanthane au gadolinium. Il varie linéairement en fonction du rayon ionique de l'élément de la terre rare.

On constate également une variation des rapports c/a et des paramètres (a) au sein des composés d'un même élément suivant la richesse en sélénium. Dans ce cas, il est remarquable que le paramètre (c) demeure invariable. Le paramètre (a), au contraire, diminue avec la teneur en sélénium du polysélénure : autrement dit encore, le rapport c/a augmente avec le déficit en sélénium.

Ces lois se dégagent à la lumière des résultats d'analyse et des dépouillements des spectrogrammes, se vérifient par la concordance des nombres $1/d^2$ calculés pour tous les indices hkl (voir formule énoncée plus haut) avec ceux résultant de la mesure pratiquée sur le cliché. Les calculs sont faits pour tous les clichés de polysélénure d'un même lanthanide en prenant la même valeur de c et des valeurs de (a) obtenues avec 400 : ils montrent que les paramètres utilisés sont corrects puisque les différences entre les $1/d^2$ mesurés et calculés pour la même raie dépassent rarement 5 pour 1000.

Exemple, pour un polyséléniure de lanthane.

indices hkl	1/d ² (mesurés)	1/d ² (calculés)
002	0,0541	0,0548
201	0,0695	0,0693
220	0,1117	0,1112
221	0,1247	0,1249
222	0,1668	0,1660
203	0,1803	0,1789
400	0,2225	0,2225
223	0,2354	0,2345
204	0,2750	0,2746
421	0,2932	0,2917
422	0,3328	0,3328
403	0,3488	0,3457
423	0,4002	0,4013
440	0,4444	0,4448
225	0,4511	0,4537
424	0,4979	0,4972
206	0,5490	0,5488
602	0,5554	0,5552

Résultats obtenus (exprimés en kX) :

Polyséléniure de lanthane.

$$c = 8,54 \pm 0,01 \text{ kX.}$$

(1) stoechiométrique : $a = 8,47 \pm 0,02 \text{ kX.}$

$$c/a = 1,007 \pm 0,001.$$

(2) non stoechiométrique : $a = 8,38 \text{ kX.}$

$$c/a = 1,014.$$

Polyséléniure de cérium.

$$c = 8,49 \text{ kX.}$$

(1) stoechiométrique : $a = 8,43 \text{ kX.}$ $c/a = 1,007$

(2) non stoechiométrique :

Il y a toujours dans ces clichés apparition de la phase cubique du séléniure normal.

D'autre part la raie 206 s'interprète mal dans ce cas. En conséquence il devient malaisé sinon impossible de calculer le rapport c/a . De plus la raie 400 disparaît, mais de façon inconstante. Dans ces conditions pour avoir une valeur correcte de (a) on est amené à faire le calcul suivant :

Rappelons que :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Les indices sont mis par comparaison avec les clichés des composés stoechiométriques. La valeur de (c) est donnée par ces mêmes clichés. On peut pour chaque raie faire la différence :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} - \frac{l^2}{c^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2}$$

Connaissant h et k, on en déduit la valeur de (a). Les résultats suivants ont été obtenus pour trois polyséléniures différents.

Indices hkl	1 ^{er} cliché (produits chauffés dans le vide)		2 ^e cliché		3 ^e cliché (produit préparé en tube scellé)	
	1/d ² mesuré	1/a ²	1/d ² mesuré	1/a ²	1/d ² mesuré	1/a ²
002	0,0550		0,0558		0,0554	
201	0,0708	0,01439	0,0713	0,01443	0,0708	0,01439
220	0,1139	0,01424	0,1144	0,01430	0,1139	0,01424
003	0,1252		0,1247		0,1241	
221	0,1276	0,01425	0,1293	0,01446	0,1281	0,01431
222	0,1701	0,01432	0,1708	0,01560	0,1695	0,01425
203	0,1823	0,01490	0,1823	0,01490	0,1823	0,01410
400			0,2308	0,01442		
402	0,2841	0,01439	0,2742	0,01263		
421	0,3000	0,01429	0,3017	0,01490	0,2992	0,01433
403	0,3551	0,01455	0,3560	0,01460	0,3533	0,01430
205	0,4060	<i>0,01650</i>	0,4078	<i>0,01695</i>	0,4041	<i>0,01609</i>
502	»	0,01402	»	0,01410	»	0,01400
423	0,4126	<i>0,01610</i>	0,4135	0,01455	0,4097	0,01436
324	»	0,01500				
440	0,4580	0,01431				
206	0,5606	<i>0,01775</i>	0,5606	<i>0,01775</i>		
602	0,5731	0,01440	0,5731	0,01440		
	0,01434 ± 0,00066		0,01446 ± 0,0011		0,01426 ± 0,0001	

(Les valeurs inscrites en italique sont celles qui, s'écartant par trop des autres, sont erronées et par conséquent rejetées.

Les valeurs de (a) ainsi obtenues sont 8,35, 8,33, 8,37, soit $8,35 \pm 0,02$ kX et $c/a = 1,016$.

Polyséléniure de prasodyme.

$$c = 8,44 \text{ kX.}$$

$$(1) \text{ stoechiométrique } a = 8,37 \text{ kX} \quad c/a = 1,008$$

$$(2) \text{ non stoechiométrique } a = 8,33 \text{ kX} \quad c/a = 1,014$$

Polyséléniure de néodyme.

$$c = 8,41 \text{ kX.}$$

$$(1) \text{ stoechiométrique } a = 8,33 \text{ kX} \quad c/a = 1,007$$

$$(2) \text{ non stoechiométrique } a = 8,28 \text{ kX} \quad c/a = 1,014$$

$$[\text{Nd}_2\text{Se}_{3,83}].$$

$$a = 8,24 \text{ kX} \quad c/a = 1,018$$

Notons que ces quatre polyséléniures (jusqu'au rayon ionique du néodyme) ont le même rapport c/a : 1,007, pour le composé stoechiométrique.

Polyséléniure de samarium.

Pas de composé stoechiométrique. Tous les composés sont semblables ($\text{SmSe}_{3,60}$).

$$c = 8,36 \text{ kX} \quad a = 8,16 \text{ kX} \quad c/a = 1,0245$$

Chauffés dans le vide, ces composés n'offrent pas un spectre différent de celui du produit préparé directement. La phase cubique Sm_2Se_3 apparaît aussitôt.

Polyséléniure de gadolinium.

Il n'y a pas de composé stoechiométrique. Tous les composés sont semblables. ($\text{Gd}_2\text{Se}_{3,63}$).

$$c = 8,34 \text{ kX} \quad a = 8,13 \text{ kX} \quad c/a = 1,026$$

Ces résultats montrent que les polyséléniures existent à l'intérieur d'un grand domaine d'homogénéité. Il est intéressant de connaître la limite inférieure de la phase. Les formules des composés déficitaires en sélénium, sont faciles à déterminer par l'analyse chimique. A la limite de phase apparaît, naturellement, en plus de la phase quadratique, la phase cubique du séléniure normal; ceci enlève toute signification à une éventuelle analyse chimique mais la variation du paramètre (a), en fonction de la teneur en sélénium, offre un moyen d'évaluer celle-ci.

En effet si on considère les valeurs du paramètre a portées sur la figure 2 pour les composés du lanthane, du cérium, et du néodyme dans lesquels commence à apparaître le sélé-

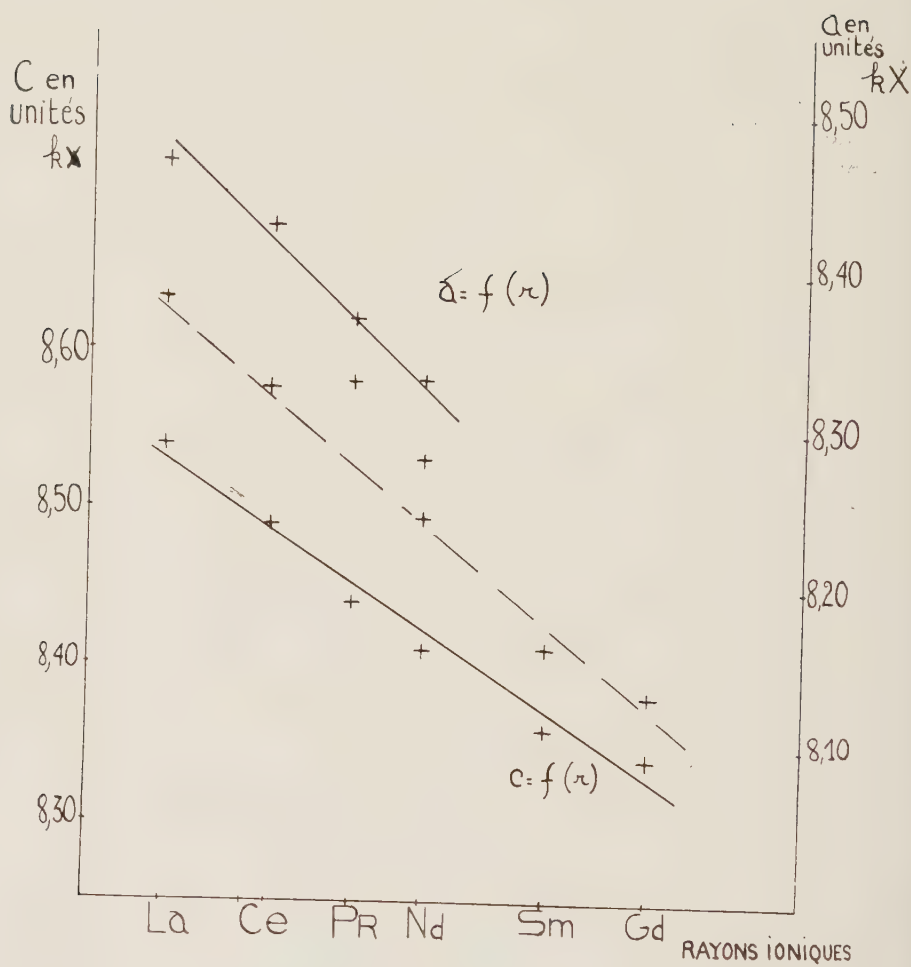


FIGURE 2.

niure normal, on constate qu'elles sont disposées en ligne droite et qu'elles se raccordent aux valeurs uniques trouvées pour les dérivés purs du samarium et du gadolinium. Les polysélénieurs de samarium et de gadolinium chauffées dans le vide, ne changent pas de paramètres, lors même que les composés Me_2Se_3 se forment. On peut donc, tirant partie des analyses chimiques réalisées pour les dérivés du samarium et du gadolinium, extrapoler les formules des combinaisons correspondantes du lanthane, du cérium et du néodyme qui sont à la limite de la phase. Cette limite est donc $\text{Me}_2\text{Se}_{3,6}$. Nous admettrons qu'il en est de même pour le polysélénieur de praséodyme dont nous n'avons pas de clichés contenant la phase cubique du corps inférieur.

Densité.

Les densités calculées avec 4 molécules par maille, à partir des volumes (donnés par la lecture des spectrogrammes) et des poids moléculaires (fournis par l'analyse) sont les suivantes :

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
6,42	6,53	6,71	6,88	6,98	7,20
calculées avec Me_2Se_4				calculées avec $\text{Me}_2\text{Se}_{3,6}$	

Les densités expérimentales sont voisines de ces valeurs ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
6,33	6,45	6,68	6,83	6,94	7,25

Propriétés chimiques.

Les polysélénieurs de lanthanides sont stables à l'air, mais légèrement sensibles à l'humidité; à l'air humide des traces de décomposition apparaissent au bout de quelques jours, aisément décelables à l'odeur caractéristique de l'hydrogène sélénié. Pour de tels produits, légèrement oxydés, l'attaque par les réactifs acides se fait moins vive, de même l'attaque par le chlore. Si on les place dans l'eau, où ils sont pratiquement insolubles, aussi bien à froid qu'à chaud, on note après plusieurs jours la présence d'une fine pellicule de sélénium rouge surnageante, due à l'oxydation de l'hydrogène sélénié formé par hydrolyse. Les acides chlorhydrique et acétique même dilués provoquent un fort dégagement d'hydrogène sélénié. L'acide nitrique concentré réagit très violemment : une partie du sélénium se dégage sous forme d'hydrogène

sélénié, tandis que la majeure partie du sélénium est oxydée avec formation de sélénite.

Ces corps sont inertes vis-à-vis des bases en solution aqueuse : par exemple la potasse à 1/10°, mais ils ne résistent pas à une pastille de potasse à chaud qui entraîne la formation d'un polysélénium alcalin qui se détruit en donnant une coloration rouge par libération de sélénium.

La thermolyse ménagée de ces sels à l'air libre ne se déroule pas suivant le même processus, mais doit certainement aboutir au même terme, l'oxyde de lanthanide. Elle ne donne pas dans les conditions où nous opérons les mêmes résultats : ceci tient à la stabilité thermique différente des composés oxygénés qui prennent naissance.

Le polysélénium de lanthane est assez stable à l'air jusqu'à 400° C lorsqu'il est chauffé progressivement; bien que l'on enregistre une perte continue de poids (à 200°-300°-400°) il fournit un spectre identique à celui du produit de départ, jusqu'à cette température. A 450° on obtient du sélénite. Calciné à l'air, sans précautions spéciales, au bec Bunsen, puis au four à moufle à 900° pendant une heure, il laisse un résidu blanc où l'on peut mettre en évidence le séléniate de lanthane grâce à la propriété des séléniates d'oxyder les acides halogénés; l'acide chlorhydrique réduit le séléniate en sélénite avec libération de chlore qui déplace l'iode de l'iodure de potassium, colorant ainsi un papier imprégné de réactif ioduré présenté à la sortie du tube à essai où l'on fait l'expérience.

C'est CeO_2 que l'on obtient à partir du polysélénium de cérium en opérant comme ci-dessus (successivement au bec Bunsen jusqu'à résidu blanc, puis une heure au four à moufle à 900°). Ceci est dû à la grande stabilité de CeO_2 . On possède ainsi une méthode précise et expéditive de dosage du métal dans le polysélénium de cérium, par calcination simple. Nous y avons eu recours quelquefois. (Voir méthodes de dosage).

La thermobalance de Chévenard fournit le tracé suivant (voir figure 2 bis) : on remarque une montée, un maximum en cloche, une descente brutale, une pente douce et enfin une droite horizontale. Ce tracé reflète l'apparition de sélénium libre et de CeO_2 (cloche) et le dégagement de sélénium à l'état de SeO_2 à 400° : (pente rapide puis lente). Le résidu

est constitué par de l'oxyde de cérium CeO_2 (droite horizontale). Ceci a été confirmé par des essais à l'air effectués à partir de 100° jusqu'à 400° et par l'analyse concomitante aux rayons X. Le polyséléniure de cérium est donc beaucoup plus sensible à l'oxydation que celui de lanthane.

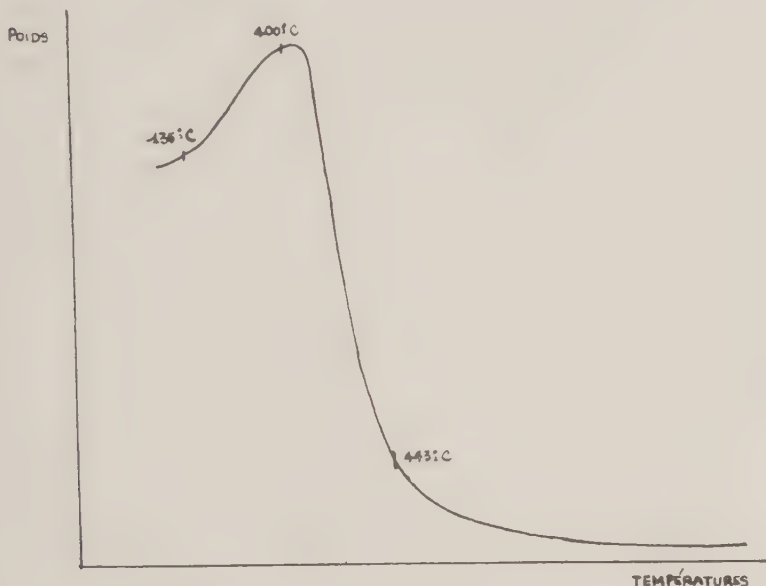


FIGURE 2 bis.

Chauffés dans le vide, sous une pression de $1/2500^\circ$ de mm de mercure, les polyséléniures se dissocient dès 500° . Ils donnent des polyséléniures moins riches en sélénium, puis apparaît une autre phase de grand domaine d'homogénéité (voir chapitre suivant).



L'hydrogène agit d'une manière sélective à 900° . L'atome de sélénium caractéristique des polyséléniures part sous forme d'hydrogène sélénié tandis que l'on aboutit au séléniure normal.

Conclusion.

Les polysélénures résultent de l'action directe de l'hydrogène sélénié sur la terre rare. Ils se distinguent ainsi des polysulfures qui sont préparés à partir du sulfure normal avec du soufre par chauffage à 600° C. en tube scellé. Un tel comportement devait être attendu. Il est lié aux propriétés particulières et distinctives du soufre et du sélénium. Ce dernier est capable d'édifier des structures moléculaires de type « chaînes » instables dans le cas du soufre. Ceci est en rapport avec une certaine propension du sélénium à la polymérisation. Les atomes de sélénium sont susceptibles de se grouper en molécules qui au lieu d'être cycliques (cycles à 8 éléments pour le soufre orthorombique) forment des chaînes. Ces chaînes se groupent entre elles sous l'influence de forces secondaires pour former un cristal à trois dimensions. Plus ces forces deviennent intenses et plus la distance de chaîne à chaîne se rapproche de la distance interatomique à l'intérieur d'une même chaîne, jusqu'au moment où l'on obtient, dans le cas du tellure un nombre de coordination pseudo-homogène et égal à 6. On voit parallèlement apparaître le caractère métallique qui fait complètement défaut chez le soufre.

Il serait naturellement très intéressant de connaître la structure de ces composés. Nous pouvons être frappés en tout cas de la division des polysélénures en deux groupes, suivant ce que l'on a pu, ou non, préparer le polysélénure stoechiométrique. Le samarium marque la ligne de partage. Il est également chef de file d'une série pour les oxydes de lanthanides qui donnent deux types de structure : du lanthane au néodyme (hexagonal avec coordination 7), du samarium au lutécium (cubique avec coordination 6). Nous devons souligner aussi que les polysulfures sont cubiques, jusqu'au samarium inclus, mais de façon inconstante pour ce dernier. Il constitue toujours la charnière. Les différenciations sont liées certainement aux dimensions des ions et plus spécialement au rapport $\frac{r}{r} = r_{\text{cation}} / r_{\text{anion}}$. Remarquons à ce propos que :

$$\begin{array}{ccc} r \text{ Sm}^{3+} & r \text{ Ce}^{3+} & \\ & & 0,522 \\ r \text{ S}^{2-} & r \text{ Se}^{2-} & \end{array}$$

Ne devrait-on pas avoir de composé quadratique seulement à partir du cérium ?

CHAPITRE IV

Les Sélénures Me_2Se_3 type Th_3P_4 à grand domaine d'homogénéité

Portés à des températures comprises entre 700°C et 1700°C , et dans le vide, les polysélénures de lanthanides ne fondent pas, mais ils se dissocient : ils donnent des produits dont la teneur en sélénium est d'autant plus faible, qu'on a opéré à des températures plus élevées.

A. Étude de la dissociation aboutissant au composé défini Me_2S_3 .

Le polysélénure de lanthane, par exemple, chauffé dans le vide à 700°C durant trois jours, accuse une perte de poids de 11 %. Le produit résultant est hétérogène et piqué d'orangé. Il fournit un cliché de poudre dans lequel une phase nouvelle apparaît, juxtaposée à la phase quadratique caractéristique d'un polysélénure plus pauvre en sélénium que le polysélénure stoechiométrique. A 1000°C , la phase nouvelle subsiste seule.

L'action de l'hydrogène sur les polysélénures, conduit à chaud, à cette même phase : dans le cas du polysélénure de lanthane, la transformation est complète après 7 heures à 900°C .

Les diagrammes de rayons X ainsi obtenus, sont analogues à ceux donnés par les composés sulfurés Me_2S_3 correspondants, déjà préparés au laboratoire (6 et 7). Comme l'analyse quantitative fait attribuer à ces produits la formule générale Me_2Se_3 , ceux-ci représentent les composés normaux de la valence III.

Ainsi les deux réactions précitées sont deux méthodes de préparation de ces corps. Mais elles doivent être réalisées, à des températures convenablement choisies, déterminées en fonction de la sensibilité à la chaleur du polysélénure de départ.

La thermolyse dans le vide, de même que l'action de l'hydrogène, partagent les polysélénures (du lanthane au gadolinium) en trois groupes :

a) Les quatre premiers termes de la série se distinguent par leur relative stabilité.

b) Le polysélénure de samarium se dissocie vivement, ceci en relation avec sa faculté de prendre la valence II.

c) Le polysélénure de gadolinium affecte un comportement original, compliqué par la présence de formes cristallographiques d'un type nouveau. Il est très sensible à l'action de la chaleur.

I. — Dans ces conditions, la première des réactions énoncées (dissociation dans le vide) apparaît comme un procédé expéditif.

a) Après une heure à 1000°C , les polysélénures, du lanthane au néodyme, donnent le sélénure simple correspondant. On peut atteindre, sans inconvénient, la température de 1200°C .

b) Mais le polysélénure de samarium ne doit pas être porté à plus de 1000°C si l'on veut obtenir le sélénure Sm_2Se_3 pur.

c) Le polysélénure de gadolinium conduit dès 800°C , à un produit noir à reflets rouges, de formule Gd_2Se_3 . Sur le cliché de poudre correspondant, à côté de quelques raies caractéristiques mais non spécifiques de la phase γ , figurent de nombreuses autres raies dues à un type de structure inconnue que nous appellerons A.

La substance issue d'un traitement à 1000°C est plus pauvre en sélénium que la précédente. L'arrangement cristallin correspondant est également nouveau et inconnu : nous dirons que nous avons affaire à la forme B.

A 1200°C la forme γ , la seule existante pour les éléments précédents apparaît uniquement. Elle répond à la même composition centésimale que la forme B, située à mi-chemin entre Gd_2Se_3 et Gd_3Se_4 .

De toutes façons, en aucun cas les températures limites ne doivent être dépassées : les composés Me_2Se_3 ne seraient plus les termes de la réaction. Ils continueraient à céder du sélénium. La température est donc rigoureusement contrôlée. Il faut également tenir compte de l'état de division de la subs-

tance : frittée, elle est naturellement moins réactive que finement pulvérisée. Les produits qui nous servent de matière première sont toujours pulvérisés au mortier d'agate.

II. — L'action de l'hydrogène sur les polyséléniures semble être une méthode plus élégante sinon plus sélective : l'hydrogène n'agit que sur le sélénium excédentaire du polyséléniure dont la liaison est labile, au moins dans certaines limites assez larges de température.

a) Du lanthane au néodyme, l'intervalle de température permis est le même que celui déterminé précédemment pour les préparations dans le vide, mais notre appareillage, avec couple thermoélectrique et régulation automatique permet ici un réglage plus fin des températures. C'est donc à l'hydrogène que nous avons recours généralement pour la préparation des produits purs et définis Me_2Se_3 : la réduction par l'hydrogène du séléniure supérieur est un moyen très commode pour obtenir le séléniure normal.

b) Le polyséléniure de samarium cède à l'hydrogène à 1200°C une quantité de sélénium telle qu'il fournit un composé répondant à la formule $\text{Sm}_2\text{Se}_{2,92}$. Dans ces conditions la température de 1000°C est apparue comme la température limite de préparation de Sm_2Se_3 . Signalons, à titre de comparaison, qu'à 1200°C dans le vide, la dissociation du séléniure de samarium est beaucoup plus poussée, comme il sera indiqué plus loin. La réaction par l'hydrogène est donc plus sélective et plus sûre.

c) Dans le cas du polyséléniure de gadolinium, l'action de l'hydrogène est comparable à celle du vide. Le tableau synoptique suivant précise ce qui a été dit plus haut. Il rassemble les résultats des deux actions (hydrogène et vide).

Température	Vide (V) ou Hydrogène (H)	Couleurs	Densité	Analyses	Formule	Rayons X
800°	H	noir à reflets rouges		Se% 43.05 42.77 Gd% 56.90 57.30	Gd ₂ Se ₃	A+γ
800°	H	masse noire nombreux grains rouges, intérieur				A+B+γ
1000°	V	noir	7,08	Se% 41.03 40.81 Gd% 57.90 57.62		B
1000°	H	noir			Gd ₂ Se _{2.8}	B
1200°	H	rouge	7,19±0,03	Se% 41.42 40.08 Gd% 57.87 57.74		
						γ

L'hétérogénéité du spectre de rayons X, pour le produit préparé à 800° C peut amener à penser qu'il est en réalité un mélange d'un composé riche en sélénium (polyséléniure d'un type nouveau ?) et d'un autre de la forme dite γ. A 1300° C et à 1200° C c'est d'un composé de même formule qu'il s'agit, seulement susceptible de prendre deux agencements cristallographiques différents.

Tous les séléniures Me₂Se₃ sont versicolores, au contraire des polyséléniures; préparés à haute température (1200° C) ils ont tendance à former de gros cristaux à éclat métallique dû à la réflexion de la lumière sur leurs parois extérieures. La lumière réfléchie, blanche, dilue la lumière colorée résultant de l'absorption et donne ce reflet particulier acier à la substance. Obtenus à température plus basse (900° C ou 1000° C), les séléniures offrent une couleur plus franche, mais non caractéristique parce que fluctuante, celle-là même qui se révèle le plus souvent quand on pulvérise les cristaux mentionnés plus haut. Ces couleurs sont consignées avec les analyses et les susceptibilités magnétiques dans le tableau ci-dessous.

	lanthane	cérium	praséodyme	néodyme	samarium	gadolinium
Couleurs :	Obtenus à 1200° C ils sont tous gris acier.					
à 1000° C	rouge brique	violet noir	grenat	violet mauve	noir	noir à reflets rouges
Analyses :						
Se %						
Trouvé	46,15	45,80	45,71	45,10	43,60	43,05
Théorie	46,09	45,88	45,74	45,09	44,12	43,01
pour Me_2Se_3						
Me %						
Trouvé	53,41	54,08	54,30	54,50	55,60	56,90
Théorie	53,91	54,12	54,25	54,91	55,88	56,99
pour Me_2Se_3						
Susceptibilités magnétiques ($\chi_m \times 10^{-6}$)						
Sélénures	-69,77	2068	4465	4695	1049	21994
Polysélénures	-32	2220	4631	4763	1200	22875

Les susceptibilités magnétiques reproduites sont celles de l'ion trivalent; on peut remarquer qu'elles sont un peu inférieures à celles des polysélénures; pour ces derniers, le paramagnétisme du groupement $(\text{Se-Se})^{2-}$ n'est certainement pas sans influence.

B. Étude de la dissociation des composés Me_2Se_3 .

On est amené à conserver le même plan et les mêmes divisions que précédemment.

a) Du lanthane au néodyme : les sélénures Me_2Se_3 chauffés dans le vide, à différentes températures (au-dessus de 1200° C) donnent des produits dont la densité augmente régulièrement avec la teneur en métal, le pourcentage en sélénium diminuant constamment. Ainsi à 1350° C le sélénure Ce_2Se_3 , par exemple, accuse seulement une légère perte de poids inférieure à 1 pour 1000) témoignant ainsi d'une grande stabilité, et d'une façon concomittante, on enregistre une augmentation à peine sensible de la densité. Le tableau suivant souligne l'accroissement successif des densités, alors qu'après diverses chauffes, le même produit accuse des pertes croissantes en sélénium.

Températures	Temps de chauffage	Densités	Formules
1200° C	une heure	6,17	MeSe _{1,5} (Me ₂ Se ₃)
1600° C	une heure	6,27	MeSe _{1,47}
1600° C	une heure	6,57	MeSe _{1,375}
1700° C	une heure	6,65	MeSe _{1,35}
1700° C	une heure	6,72	MeSe _{1,33} (Me ₃ Se ₄)

Cette progression a été suivie sur le sélénure de cérium. Il y a identité complète entre les spectres de rayons X des produits ci-dessus et ceux des substances de départ. Ceci ne permet pas de suivre l'évolution de la dissociation par radio-cristallographie. Les formules des composés intermédiaires entre Me₂Se₃ et Me₃Se₄ ont été déterminées en admettant une variation linéaire des densités ci-dessus.

Tous les sélénures Me₂Se₃ de cette série, chauffés deux heures à 1700° C conduisent aux sous-sélénures de formule générale Me₃Se₄, dont c'est la méthode de préparation la plus commode. Mais on pourrait également les obtenir en faisant agir l'aluminium à 1400° C pendant deux heures sur les composés Me₂Se₃. La réaction est la suivante :



Elle est complète et fournit un produit pur car le sélénure d'aluminium Al₂Se₃ se transforme en sous-sélénure volatil à la température de l'opération.

Les sous-sélénures sont tous bleu-noirs à éclat métallique et très bien cristallisés. Remarquons à ce propos, que seuls les sélénures normaux, dans le système sélénium-lanthanides, présentent une gamme de couleurs variées. L'ion polysélénure ou le caractère métallique, suivant les cas, paraissent ainsi responsables de l'uniformité des couleurs des polysélénures et des sous-sélénures.

Le tableau suivant donne les analyses et les susceptibilités moléculaires par atome de métal des différents produits obtenus. Ils ont tous été préparés sans intervention de l'aluminium.

Sous-sélénures du lanthane au néodyme.

		lanthane	cérium	praséodyme	néodyme
Analyses					
Se %	Trouvé	43,17	43,30	42,54	43,18
	Théorie	43,11	42,89	42,76	42,18
pour Me_3Se_4					
Me %	Trouvé	56,80	56,68	57,14	56,80
	Théorie	56,89	57,10	57,24	57,82
pour Me_3Se_4					
formules déduites des résultats d'analyses					
		La_3Se_4	$\text{Ce}_3\text{Se}_{4.06}$	Pr_3Se_4	$\text{Nd}_3\text{Se}_{4.17}$
Susceptibilités magnétiques ($\chi_m \cdot 10^{-6}$)					
		+10,84	2255	4715	5131

On constate que les susceptibilités magnétiques correspondent approximativement à celles des sélénures de la valence III, auxquelles elles sont simplement un peu supérieures. Ceci justifie le terme sous-sélénure employé pour désigner ces dérivés : ce sont de véritables sous-composés; il est nécessaire, pour assurer la neutralité électrique de l'édifice cristallin, d'envisager l'existence d'un électron non lié. Selon toute probabilité ces corps sont conducteurs de l'électricité. On peut considérer ces composés comme résultant de l'union de Me_2Se_3 et MeSe . La nature de la liaison sélénium-métal est envisagée au chapitre traitant des dérivés MeSe .

b) Le sélénure de samarium corroborant la sensibilité à la chaleur déjà remarquée par ailleurs des composés de ce métal avec le sélénium, conduit, pour des températures relativement basses, à des substances très riches en métal. Elles sont toutes, noires et ternes.

Nous avons préparé la succession des produits suivants, répartis ici en deux tableaux : le premier aligne les dérivés obtenus de $\text{SmSe}_{1.5}$ à $\text{SmSe}_{1.33}$, plus spécialement étudiés dans ce chapitre. Le second va plus loin; il relate des expériences au cours desquelles la température de stabilité de la phase présentement étudiée est dépassée, pour clarifier la présentation des résultats, et pour dégager facilement et immédiatement un fait important : l'évolution progressive du

samarium trivalent au samarium divalent suivie par la susceptibilité magnétique. Celle-ci croît progressivement avec l'appauvrissement en sélénium; sa variation en fonction de la teneur en sélénium (rapport Se/Sm) est parfaitement linéaire pour toute une suite étendue de compositions (voir figure 3). Une saute brusque de la susceptibilité magnétique engendre une discontinuité seulement vers SmSe .

Premier Tableau: Dérivés du samarium de $\text{SmSe}_{1,5}$ à $\text{SmSe}_{1,33}$

Vide (V) ou Hydrogène (H)	V	H	V	V	V
Températures de préparation	1000°	1200°	1100°	1100°	1200°
Temps de chauffage	1 heure	9 heures	2 heures	3 heures	2 heures
Etat de division de la substance de départ	pulvérisée au mortier d'agate	pulvérisée au mortier d'agate	frittée	frittée	pulvérisée au mortier d'agate
Analyses :					
Se %	43,60	43,40 (1 ^{er} dosage)	42,83	41,20	41,26
Trouvé		43,53 (2 ^e dosage)			
Me %	55,60	56,59 (1 ^{er} dosage)	57,10	58,70	58,39
Trouvé		56,55 (2 ^e dosage)			
χ_s .	4,0911	5,4245	5,8134	7,4409	7,8641
$\chi_a \cdot 10^{-6}$ CGS	1100	1441	1531	1907	2009
formules calculées à partir des analyses	$\text{SmSe}_{1,5}$	$\text{SmSe}_{1,46}$	$\text{SmSe}_{1,43}$	$\text{SmSe}_{1,34}$	$\text{SmSe}_{1,33}$
	analyse théorique :				analyse théorique :
	Sm % 55,88				Sm % 58,83
	Se % 44,12				Se % 41,17

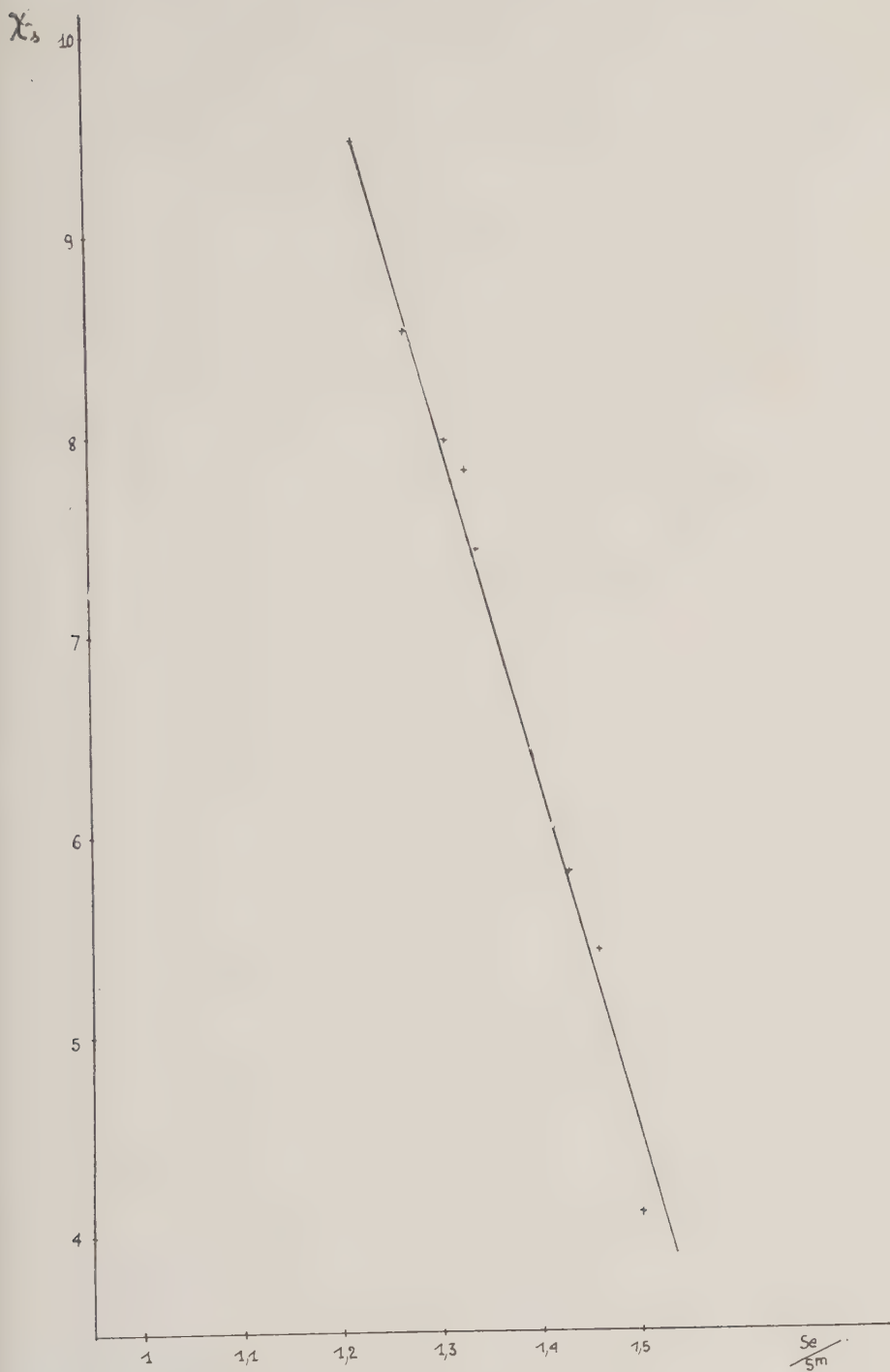


FIGURE 3.

Deuxième tableau : Dérivés du samarium de $\text{SmSe}_{1,31}$
à $\text{SmSe}_{1,22}$.

Tous les produits sont préparés dans le vide.			
Température de préparation	1200°	1400°	1400°
Temps de chauffage	1 heure	1 heure	1 heure
Etat de division de la substance de départ	finement pulvérisée au mortier d'agate	frittée	pulvérisée au mortier d'agate
Analyses :			
Se %	40,70	39,88	39,04
Trouvé			
Me %	59,30	60,00	60,93
Trouvé			
χ_s .	7,9790	8,5473	9,4893
$\chi_a \cdot 10^{-6}$	2026	2143	2342
formules calculées			
à partir			
des analyses	$\text{SmSe}_{1,31}$	$\text{SmSe}_{1,26}$	$\text{SmSe}_{1,22}$

Ainsi on peut étudier le déroulement de la réaction par une propriété physique très sensible et rapidement mesurable. Elle traduit objectivement le passage de l'ion Sm^{3+} à l'ion Sm^{2+} : soumis à l'action conjuguée du vide et de la chaleur, le séléniure de samarium Sm_2Se_3 ne se dissocie pas simplement, un phénomène de réduction se superpose également. Ceci ne surprend pas : à l'oxydation du sélénium (libérant des électrons), répond la réduction de l'ion samarium qui a une forte propension à la bivalence. En conséquence Sm_3Se_4 n'est pas un sous-séléniure, mais est un séléniure salin que l'on peut écrire, selon la notation dualistique : Sm_2Se_3 . SmSe avec des ions Sm^{2+} et Sm^{3+} . Un tel composé, ne comportant pas d'électrons libres, satisfait pleinement aux règles classiques de la théorie de la valence.

De même, comme l'ion Sm^{2+} , plus riche d'un électron, est plus gros que l'ion trivalent, la radiocristallographie, en raison de la dilatation consécutive de la maille, enregistre fidèlement les variations de composition et la lecture des spectrogrammes révèle le stade où la réaction s'est arrêtée. Pour donner à cette méthode son maximum de précision et de sensibilité, nous enregistrons le plus souvent les deux clichés

(celui du produit de départ et celui du produit obtenu) sur le même film.

c) Comme nous le disons plus haut, la phase γ n'apparaît dans le cas du gadolinium qu'à 1200° C. La formule du composé obtenu, calculée à partir des résultats analytiques, est déficitaire en sélénium par rapport à Gd_2Se_3 ; ($Gd_2Se_{2.83}$). Celui-ci est stable jusqu'à 1500° C au moins : en effet on a

à 1200° C	Se%	41,42	à 1500° C	Se%	41,51
(2 heures)		40,08	(2 heures)		41,72
	Gd%	57,80		Gd%	58,44
		58,01			58,81

mais on note cependant une légère augmentation de la densité qui passe de $7,19 \pm 0,03$ à $7,50 \pm 0,05$

A 1600° C on enregistre une perte très légère en sélénium, comme le montrent les résultats suivants :

à 1600° C	Se%	41,44	Gd%	59,41
(2 heures)		40,70		59,00

La densité saute à $7,62 \pm 0,06$.

La phase $GdSe$ fait son apparition à 1700° C, sans que l'on puisse jamais atteindre la composition Gd_3Se_4 . La densité du mélange est de $7,86 \pm 0,04$.

La phase γ semble donc correspondre dans le cas du gadolinium à un composé de formule intermédiaire entre Gd_2Se_3 et Gd_3Se_4 . On est même à égale distance entre les deux formules.

C Radiocristallographie.

Les diagrammes de rayons X de tous ces produits de dissociation des polyséléniures sont de même nature (deux formes nouvelles supplémentaires pour le gadolinium). On doit les interpréter dans le système cubique centré, avec un paramètre de l'ordre de 8 Å. Ils correspondent à ceux de leurs homologues sulfurés déjà étudiés au laboratoire. La seule différence réside dans l'intensité des trois premières raies des clichés, probablement due à l'écart existant entre les coefficients de diffusion du soufre et du sélénium. On a en effet pour les raies :

Indices	Intensité (sulfures)	Intensité (séléniures)
211	mF	m
310	mF	FF
321	mF	FF

(mF = moyennement forte; m = moyenne; FF = très forte)

Cette similitude nous autorise à étendre à ces dérivés les conclusions des études de ZACHARIASEN (10) portant sur les sulfures de cérium Ce_2S_3 et Ce_3S_4 .

En conséquence, dans tous nos composés l'édifice cristallin doit être formé par les atomes de sélénium : cet édifice reste invariable à l'intérieur du domaine de l'espèce cristalline qui caractérise la suite continue des combinaisons métal-sélénium de Me_2Se_3 à Me_3Se_4 . Seules la nature et la répartition des particules électropositives varient. Le complexe réticulaire formé par les atomes de sélénium constitue donc la charpente de structure. Ce réseau comprend seize ions sélénium pour la maille élémentaire, ce qui donne, avec quatre molécules par maille douze ions métalliques pour Me_3Se_4 , et

avec $16/3$ de molécule par maille, $\frac{16 \times 2}{3} = 10,66$ ions mé-

talliques pour Me_2Se_3 . A partir de Me_3Se_4 vers Me_3Se_2 on a donc un arrangement cristallin lacunaire en métal et il est nécessaire d'autre part, de supposer que les lacunes et les cations soient répartis au hasard dans le réseau des ions métalliques afin de ne pas entraîner de modifications dans le nombre et l'intensité des raies des spectrogrammes. Une répétition périodique des cations et des lacunes pourrait modifier les intensités et engendrer de nouvelles raies. L'arrangement idéal, compact, réalisé seulement pour la composition Me_3Se_4 forme un réseau cubique centré du type Th_3P_4 appartenant au groupe de recouvrement Td^6 qui s'écrit encore $I\ 4\ 3\ d$. Les atomes de thorium — ou du métal de lanthanide pour nos composés — occupent les positions suivantes : $3/8, 0, 1/4$; $1/8, 0, 3/4$; $3/4, 1/8, 0$; $1/4, 3/8, 0$; $0, 1/4, 3/8$; $0, 3/4, 1/8$.

Les atomes de phosphore — auxquels ceux de sélénium correspondent dans notre série — sont ainsi définis quant à leur position :

u, u, u ; $u, u, 1/2 - u$; $1/2 - u, u, u$; $u, 1/2 - u, u$; $u + 1/4, u + 1/4, u + 1/4$; $1/4 - u, u + 1/4, 3/4 - u$; $u + 1/4, 3/4 - u, 1/4 - u$; $3/4 - u, 1/4 - u, u + 1/4$ avec $u = 0,083$.

Chaque atome de thorium est entouré de huit atomes de phosphore placés à $2,98\text{\AA}$ et les atomes de phosphore les plus proches sont à $3,20\text{\AA}$ l'un de l'autre.

Les paramètres des composés trivalents, varient linéairement en fonction des rayons ioniques des éléments de terres rares (figure 4). Ils demeurent inchangés pour un même élé-

ment d'un bout à l'autre de la phase lorsque la valence de l'ion ne varie pas, au moins pour la sensibilité de notre méthode d'enregistrement. Celle-ci gagnerait en sensibilité par l'emploi d'une chambre de plus grand diamètre.

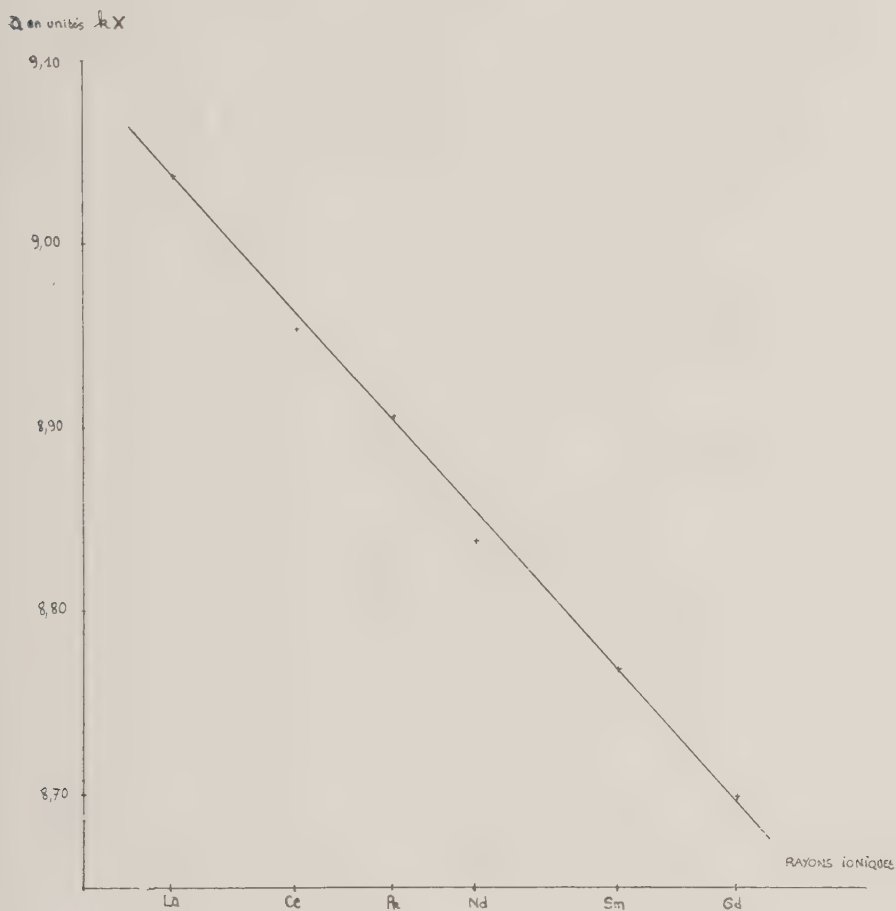
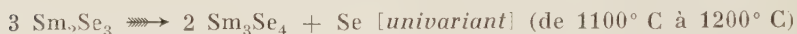


FIGURE 4.

Dans le cas des sels de samarium on observe au contraire une dilatation normale du réseau dès l'apparition de l'ion bivalent. On passe ainsi de 8,77 kX pour Sm_2Se_3 ($\text{SmSe}_{1,5}$) à 8,79 kX pour $\text{SmSe}_{1,43}$ et $\text{SmSe}_{1,46}$ et à 8,82 kX pour

$\text{SmSe}_{1.33}$ (Sm_3Se_4). Après Sm_3Se_4 , le paramètre de la maille cristalline augmente encore de 8,82 kX à 8,86 kX et ceci jusqu'à 1400° C, température à laquelle le domaine de stabilité de cette phase cesse d'exister seul. La raie la plus forte du spectre cubique type NaCl (correspondant à SmSe) apparaît alors. Un tel accroissement de paramètre, après que la composition Sm_3Se_4 a été atteinte, nous a d'abord paru invraisemblable. Cependant il n'est pas en contradiction avec la loi des phases appliquée aux deux équations de dissociation ci-dessous :



Ceci laisse supposer simplement que la phase cubique type Th_3P_4 s'étend au delà de la composition Sm_3Se_4 . A partir de cette dernière formule, il faut envisager une structure lacunaire en sélénium. Grâce aux variations de la susceptibilité en fonction de la teneur en sélénium, on sait que la limite inférieure de la phase correspond à la formule $\text{SmSe}_{1.27}$ ($\text{Sm}_3\text{Se}_{3.81}$).

Rappelons que le séléniure correspondant du gadolinium présente deux formes cristallines nouvelles apparaissant respectivement à 800° C et à 1000° C.

Tableau des paramètres cristallins de la phase type Th_3P_4

La	Ce	Pr	Nd
$9,037 \pm 0,005$	$8,955 \pm 0,003$	$8,909 \pm 0,006$	$8,841 \pm 0,005$
Sm	Gd		
$8,767 \pm 0,005$ (Sm_2Se_3)	$8,700 \pm 0,005$		

D. Densités.

Les densités des séléniures et des sous-séléniures, théoriques et expérimentales sont groupées dans le tableau suivant, à l'exclusion de celles concernant les dérivés du samarium et du gadolinium.

	La	Ce	Pr	Nd
Me_2Se_3				
d en g/cm ³ calculées avec 16/3 de molécules par maille	6,14±0,01	6,33±0,01	6,46±0,02	6,69±0,05
d ₀₄ expérimentales	6,15±0,04	6,17±0,02	6,51±0,03	6,70±0,03
Me_3Se_4				
d en g/cm ³ calculées avec 4 molécules par maille	6,55±0,01	6,76±0,01	6,89±0,02	7,15±0,05
d ₀₄ expérimentales	6,47±0,05	6,72±0,05	6,92±0,07	6,98±0,04

Nous avons précédemment souligné l'accroissement successif des densités des divers produits résultant de la dissociation plus ou moins poussée des composés de Me_2Se_3 . L'augmentation progressive de la masse spécifique dans la suite continue des solutions solides qui vont de Me_2Se_3 à Me_3Se_4 est logique et attendue; le paramètre cristallin ne varie pas lors de ces transformations, avec les réserves que nous avons faites plus haut, mais les lacunes du réseau disparaissent et la masse moléculaire s'accroît. En conséquence il existe une grande amplitude entre les densités extrêmes correspondant aux dérivés de formule Me_2Se_3 et Me_3Se_4 .

L'écart est moins important, dans le cas des dérivés du samarium. Si la densité s'élève également de Sm_2Se_3 à Sm_3Se_4 , c'est dans de moindres proportions que pour les autres éléments des lanthanides, comme l'illustrent les quelques chiffres ci-dessous :

Sm_2Se_3 ($\text{SmSe}_{1,5}$)		
densité calculée avec 16/3 de molécules par maille	7,02	densités expérimentales
$\text{SmSe}_{1,46}$		6,93 ± 0,04
$\text{SmSe}_{1,43}$		7,06 ± 0,05
$\text{SmSe}_{1,34}$		6,97 ± 0,04
Sm_3Se_4 ($\text{SmSe}_{1,33}$)		7,18 ± 0,05
densité calculée avec 4 molécules par maille	7,38	
$\text{SmSe}_{1,31}$		7,20 ± 0,08
$\text{SmSe}_{1,26}$		7,11 ± 0,03
		7,16 ± 0,04

Un tel phénomène, prévisible, s'interprète très clairement. En effet l'apparition de l'ion Sm^{2+} , dans ces composés, engendre un accroissement appréciable de la constante de réseau. Cette dilatation a naturellement ses répercussions dans l'expression de la masse spécifique, mais elle ne compense pas exactement l'augmentation de la masse moléculaire, de sorte que la densité des produits plus riches en métal est tout de même supérieure à celle du produit de départ Sm_2Se_3 . A partir de Sm_3Se_4 ($\text{SmSe}_{1,33}$) la densité varie peu, jusqu'à la limite de la phase ($\text{SmSe}_{1,27}$).

Dans le cas du gadolinium les valeurs expérimentales ont été données précédemment.

Propriétés chimiques.

Ces sélénures ont un comportement comparable à celui des polysélénures quant à l'humidité de l'air et quant aux réactifs acides, alcalins, et oxydants courants. Néanmoins l'attaque par le chlore telle qu'elle est pratiquée en vue de l'analyse chimique se fait plus rapidement que dans le cas des polysélénures.

La thermolyse ménagée à l'air libre est identique à celle étudiée pour les polysélénures.

L'aluminium donne Me_3Se_4 à partir de Me_2Se_3 , mais il est sans action sur Me_3Se_4 .

Ces sélénures se carburent au-dessus de 1700°C .

Conclusion.

A la fin de ce chapitre qui traite de la suite continue des combinaisons métal-sélénium qui vont de Me_2Se_3 à Me_3Se_4 on peut remarquer que, selon les lois de la valence, le composé attendu est Me_2Se_3 et que si, à l'opposé, on se réfère au réseau cristallin, c'est Me_3Se_4 qui représente la structure la plus satisfaisante parce qu'idéale et compacte. En effet à la composition Me_2Se_3 , équilibrée quant à la valence, correspond une structure lacunaire en métal. Le composé Me_3Se_4 possède un réseau complet, et en métal, et en sélénium. Dans ces conditions la formule Me_2Se_3 , telle quelle, n'implique pas les lacunes en métal. Pour donner une idée de la structure cristalline on devrait écrire $\text{Me}_{2,66}\text{Se}_4$ au lieu de Me_2Se_3 . Cependant, une telle représentation n'est pas entièrement rece-

vable car elle ne rend absolument pas compte de la valence du métal qui est $3+$. Il faut souligner que les composés Me_2Se_3 sont les dérivés fondamentaux de la valence normale $3+$. Pour cette raison, nous conservons la formule Me_2Se_3 . Toutefois, la formule qui montre le déficit en métal a son utilité; elle permet, en particulier, de calculer les densités théoriques des composés intermédiaires entre Me_2Se_3 et Me_3Se_4 .

Nous donnons ici les densités théoriques des séléniures de cérium mentionnés plus haut et nous rappelons les densités expérimentales :

Formules		Densités expérimentales	Densités théoriques
$\text{CeSe}_{1,5}$	$\text{Ce}_{2,66}\text{Se}_4$	6,17	6,34
$\text{CeSe}_{1,47}$	$\text{Ce}_{2,72}\text{Se}_4$	6,27	6,41
$\text{CeSe}_{1,375}$	$\text{Ce}_{2,90}\text{Se}_4$	6,57	6,65
$\text{CeSe}_{1,35}$	$\text{Ce}_{2,91}\text{Se}_4$	6,65	6,66
$\text{CeSe}_{1,33}$	Ce_3Se_4	6,72	6,76

Notons que l'écart entre les densités expérimentales et les densités théoriques est d'autant plus faible que l'on se rapproche de Ce_3Se_4 correspondant à la structure la plus compacte.

Les densités calculées dans le cas des dérivés du samarium sont les suivantes. Nous rappelons de même les densités expérimentales.

Formules		Densités expérimentales	Densités calculées
$\text{SmSe}_{1,5}$	$\text{Sm}_{2,66}\text{Se}_4$	$6,93 \pm 0,04$	7,02
$\text{SmSe}_{1,46}$	$\text{Sm}_{2,73}\text{Se}_4$	$7,06 \pm 0,05$	7,07
$\text{SmSe}_{1,43}$	$\text{Sm}_{2,80}\text{Se}_4$	$6,97 \pm 0,04$	7,17
$\text{SmSe}_{1,34}$	$\text{Sm}_{2,99}\text{Se}_4$	$7,18 \pm 0,05$	7,36
$\text{SmSe}_{1,33}$	Sm_3Se_4	$7,20 \pm 0,08$	7,38
$\text{SmSe}_{1,31}$	$\text{Sm}_3\text{Se}_{3,93}$	$7,11 \pm 0,03$	7,24
$\text{SmSe}_{1,26}$	$\text{Sm}_3\text{Se}_{3,81}$	$7,16 \pm 0,04$	7,14

Nous voyons que les densités calculées et expérimentales sont voisines. A partir de Sm_3Se_4 le réseau cristallin est lacunaire en sélénium.

Diagrammes de Rayons X de La_2Se_3 et La_3Se_4 , cubiques type Th_3P_4

La_2Se_3				La_3Se_4			
Intensité	$2l$ ($1/10^\circ \text{ mm}$)	d en kX	$h^2+k^2+l^2$	a en kX	Intensité	$2l$ ($1/10^\circ \text{ mm}$)	
m	32,0	3,8971	6		m	32,1	
FF	41,7	2,8517	10		FF	41,6	
FF	49,5	2,4147	14		FF	49,5	
m	59,6	2,0215	20		m	59,6	
mf	62,7	1,9267	22		m	62,8	
mf	65,7	1,8438	24		m	65,7	
mF	68,6	1,7781	26		mF	68,5	
ff	74,1	1,6488	30		ff	74,1	
F	84,4	1,4649	38		F	84,4	
mf	86,8	1,4287	40		m	86,8	
f	94,0	1,3218	46		f	94,0	
mf	96,4	1,3030	48	9,027	mf	96,4	
ff	98,6	1,2780	50	9,037			
ff	101,0	1,2520	52	9,028	ff	101,0	
F	103,2	1,2294	54	9,034	F	103,2	
f	105,6	1,2059	56	9,034	f	105,5	
f	112,2	1,1471	62	9,032			
ff	120,9	1,0807	70	9,042			
ff	123,2	1,0650	72	9,037			
F	125,4	1,0506	74	9,037			
f	129,9	1,0230	76	9,035			
f	136,6	0,98625	84	9,039			
F	138,8	0,97481	86	9,040			
F	143,4	0,95333	90	9,044			
ff	148,0	0,93272	94	9,043			
mf	158,0	0,89444	102	9,034			
m	163,0	0,87796	106	9,042			

f = faible m = moyenne F = forte)

a = $9,037 \pm 0,005$

Diagrammes de Rayons X des deux formes de sélénure
de gadolinium A et B

1) Forme A (obtenue à 800° C).

Intensité	2 θ (en 1/10° mm)	d en kX
f	30,4	3,8890
f	33,4	3,5445
f	38,4	3,0909
FF	43,4	2,7429
f	44,3	2,6867
f	45,0	2,6480
m	48,6	2,4579
FF	51,4	2,3287
f	53,3	2,2489
ff	54,3	2,2091
f	55,0	2,1822

2) Forme B (obtenue à 1000° C).

2 θ (en 1/10° mm)	d en kX
30,0	3,9402
31,0	3,8148
33,6	3,5237
37,8	3,1389
42,2	2,8188
43,7	2,7245
44,9	2,6537
47,6	2,5077
48,4	2,4676
53,0	2,2610
53,6	2,2368
56,8	2,1161

Étude sommaire des oxyséléniiures

Les oxyséléniiures prennent naissance lorsque des traces d'humidité ou d'oxygène pénètrent malencontreusement dans l'atmosphère de l'appareil de préparation des polyséléniiures. Ils sont aussi une des étapes normales de la réaction qui aboutit aux polyséléniiures à partir des oxydes des éléments. Ils sont enfin le corps intermédiaire qui permet d'obtenir les sous-séléniiures par aluminothermie. Sorte de carrefour, nous les avons ainsi rencontrés fréquemment au cours de notre travail. Ils devaient donc y figurer pour le refléter plus fidèlement et pour compléter l'étude du système sélénium-lanthanides. Dans ce très court chapitre nous nous bornons à donner la préparation et les paramètres cristallins des oxyséléniiures de lanthanides.

Préparation.

Un mélange en proportions convenables, d'oxyde et séléniiure Me_2Se_3 est porté pendant deux heures à 1350°C . Il se fait la réaction suivante, comparable à celle qui conduit aux oxysulfures.



Nous opérons sous une pression de $1/2500^\circ$ de mm de mercure et dans une nacelle de graphite. La nacelle d'alumine n'est pas nécessaire ici. Aucun des produits en présence ne se carbure à 1350°C . Dans ces conditions le séléniiure est stable et il se combine directement à l'oxyde. Quelques particularités sont à signaler.

Dans le cas du cérium, c'est l'oxyde CeO_2 et non Ce_2O_3 qui est le point de départ de la préparation de $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Se}$; mais à 1350°C dans le vide il se dissocie pour donner Ce_2O_3 vert olive, ainsi que nous l'avons vérifié.

Dans le cas du praséodyme comme l'oxyde est mal défini nous sommes contraint de substituer l'oxalate à l'oxyde. Le séléniiure de samarium, bien que commençant à subir un

début de dissociation lorsqu'il est chauffé seul à la température de l'opération, fournit tout de même l'oxysélénure correspondant. Les clichés, du moins, en témoignent. Sm_2Se_3 se combine peut-être avant de se dissocier, la vitesse de l'oxydation étant certainement supérieure à celle de la dissociation.

Les quantités d'oxyde et de sélénure doivent être très exactement calculées. En effet, il serait laborieux sinon impossible d'éliminer l'excès de l'un ou de l'autre. Les oxydes ne cèdent qu'aux réactifs acides puissants qui agissent déjà dilués sur les oxysélénures. Les sélénures au contraire sont plus sensibles que les oxysélénures aux acides, mais l'hydrogène sélénié dégagé s'oxyde dès sa formation et laisse déposer une fine pellicule adhérente de sélénium rouge dont il est malaisé de se débarrasser. Cela nous entraînerait du moins dans des manipulations par trop compliquées, eu égard à l'intérêt du sujet. Les produits obtenus à partir des proportions stoechiométriques sont purs. Par exemple la densité de l'oxysélénure de néodyme est voisine de la masse spécifique :

$$d \text{ g/cm}^3 = 6,99 \pm 0,03 \quad d_4^0 = 6,85 \pm 0,07$$

Propriétés

Tous les oxysélénures sont de teinte claire. Les couleurs sont les suivantes :

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Gd
beige	marron clair	beige jaune	bleuté	gris	beige

Ils donnent des spectres de rayons X comparables à ceux des oxysulfures. Ils s'interprètent dans le système hexagonal type $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$. La structure est très voisine de celle de l'oxyde Ce_2O_3 , un atome d'oxygène étant remplacé périodiquement par un atome de Se.

Le tableau suivant fournit les paramètres cristallins, les rapports c/a et les masses spécifiques de chacun des produits de la série.

	a (kX)	c (kX)	c/a	d (g/cm ³)
$\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$	$4,08 \pm 0,01$	$7,12 \pm 0,01$	1,745	6,25
$\text{Ce}_2\text{O}_2\text{Se}$	$4,03 \pm 0,01$	$7,05 \pm 0,01$	1,748	6,51
$\text{Pr}_2\text{O}_2\text{Se}$	$4,00 \pm 0,01$	$7,03 \pm 0,01$	1,748	6,65
$\text{Nd}_2\text{O}_2\text{Se}$	$3,96 \pm 0,01$	$6,95 \pm 0,01$	1,755	6,99
$\text{Sm}_2\text{O}_2\text{Se}$	$3,92 \pm 0,01$	$6,91 \pm 0,01$	1,763	7,40
$\text{Gd}_2\text{O}_2\text{Se}$	$3,89 \pm 0,01$	$6,86 \pm 0,01$	1,82	7,80

Les paramètres varient linéairement en fonction du ionique de l'élément de la terre rare (figure 5).

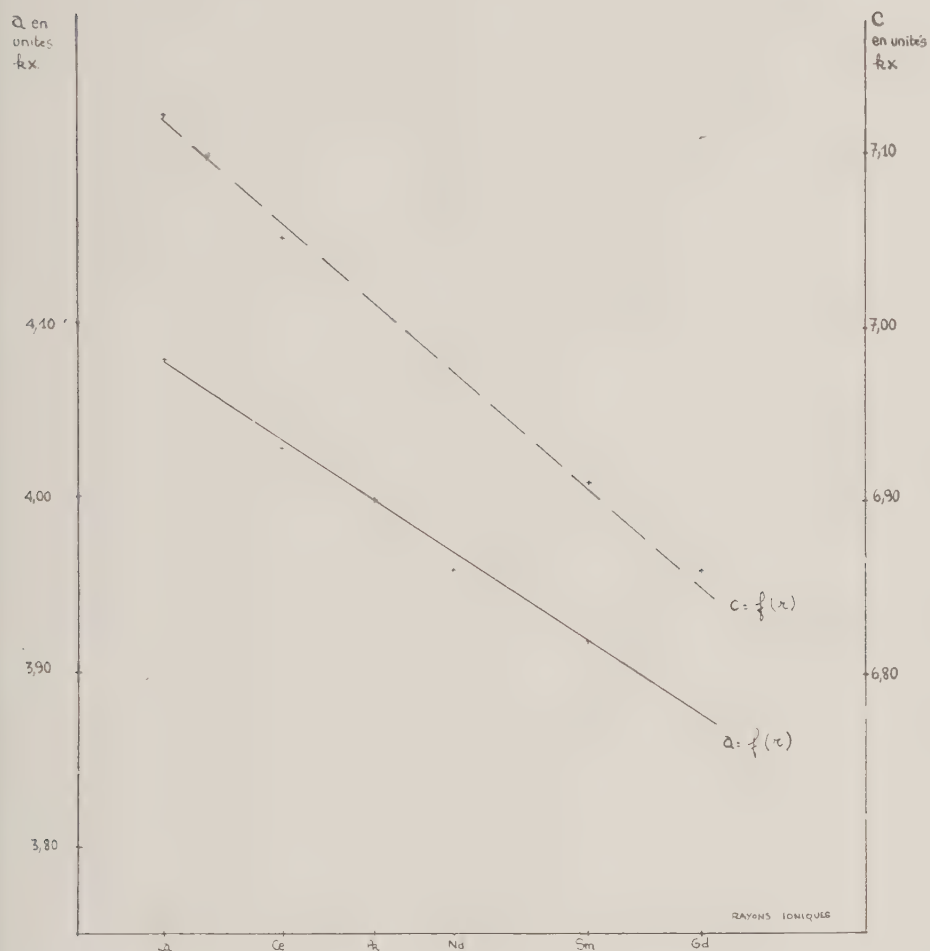


FIGURE 5

Diagramme de Rayons X de $\text{La}_2\text{O}_2\text{Se}$, hexagonal (type $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$)

Intensité	2 θ (en $1/10^\circ$ mm)	d en kX	indices hkl	paramètres en kX
f	33,3	3,5550	002	c = 7,11
F	37,6	3,1553	101	
F	47,7	2,5026	102	
f	50,4	2,3731	003	c = 7,12
F	59,1	2,0376	110	a = 4,08
m	61,3	1,9684	103	
f	68,9	1,7638	112	
m	71,1	1,7130	201	
m	77,0	1,5918	104	
m	77,5	1,5824	203	
m	79,5	1,5460	113	
f	87,6	1,4171	202	
f	93,1	1,3431	114	
f	94,6	1,3245	105	
m	95,6	1,3125	211	
m	101,1	1,2509	204	
f	108,7	1,1773	300	a = 4,08
f	110,1	1,1649	115	

$$a = 4,08 \text{ kX} \quad c = 7,12 \text{ kX}$$

c/a = 1,745 (mesuré sur les abaques ou calculé avec 105 et 211).

CHAPITRE VI

La phase cubique type NaCl : MeSe

Préparation

A. Du lanthane au gadolinium, à l'exception du samarium et de l'euporium.

Les composés MeSe prennent naissance par simple dissociation thermique de Me_2Se_3 dans le vide, pour autant que la température atteigne 1800°C . (Rappelons ici que le séléniure de gadolinium, seul, donne dès 1700°C un mélange d'un produit de la forme γ et de GdSe). Des expériences conduites dans une nacelle de graphite, fournissent, après une heure à 1800°C , un mélange de Me_3Se_4 et MeSe. Ce dernier se forme seulement en surface. Le produit adhère fortement à la nacelle. Il est légèrement carburé. Ceci interdit de poursuivre l'opération dans des temps plus longs. Des essais en nacelle de carbure de titane, s'ils évitent la carburation, ne sont pas plus fructueux : à 1800°C il se forme moins de sous-séléniure MeSe dans une telle nacelle que dans une nacelle de graphite. Le rôle du réducteur du graphite semble ici évident). Si l'on porte la température à 1900°C on obtient un produit hétérogène, toutefois assez riche en MeSe. Mais ce sous-séléniure imprègne son support qu'il traverse et il distille en partie.

Un raisonnement très simple, mutatis mutandis, conduit à ajouter directement le métal au séléniure pour augmenter sa richesse en l'élément de la terre rare. Nous avons tenté de préparer les sous-séléniures à partir du séléniure supérieur et de la quantité calculée de métal. Ceci n'est réalisable que dans le cas des dérivés du lanthane et du cérium : ces métaux sont fournis par la Société des Terres Rares à 99,95 % de pureté (l'impureté principale est constituée par du fer).

Un mélange, en quantité stoechiométrique pour obtenir

CeSe, de sélénure de cérium normal et de cérium métallique débarrassé de sa couche superficielle d'oxyde, est porté, dans une nacelle de graphite, à 1700°C pendant une heure. Le produit obtenu colle à la nacelle. Il est hétérogène, partie bleuacier (Ce_3Se_4), partie or-rouge (CeSe). Le cérium formant un bloc dans la poudre de sélénure ne réagit absolument, qu'in situ. Voici une interprétation possible : la température monte très rapidement dans le four que nous utilisons, du moins de la température ambiante à 1100° , aussi la fusion et la combinaison du cérium doivent-elles être concomitantes. Le métal, en quelque sorte piégé, ne diffuse pas.

Un auteur russe, N. P. ZVEREVA (11) propose une méthode de préparation du sous-sulfure de lanthane orientée vers l'application pratique. LaS est précieux comme matériau réfractaire. Cet auteur fabrique à partir du sulfure normal de petits creusets qu'il calcine à 1800°C pendant dix minutes dans le vide. Il ajoute dans le creuset une portion de lanthane métallique en quantité légèrement excédentaire par rapport à la stoechiométrie pour obtenir LaS. Il chauffe l'ensemble à 1600°C durant dix minutes. Il obtient ainsi LaS, jaune d'or, souillé pourtant de traces d'un oxysulfure. Nous avons appliqué au sélénure de lanthane cet élégant procédé de préparation. De petits creusets, confectionnés à partir du sélénure de lanthane normal, la tétraline servant de liant, sont frittés à 1700°C . Une telle température est maintenue une demi-heure. Le creuset reçoit alors le lanthane, dans une proportion dépassant légèrement celle correspondant à la formation de LaSe. Il est porté avec son contenu à 1700°C . Nous obtenons, dans ces conditions, un creuset doré sur les trois quarts. Quelques parties bleues subsistent donc du sous-sélénure La_3Se_4 . Cette expérience est intéressante, non seulement par les applications pratiques qu'elle contient en germe, mais aussi en ce qu'elle réalise les conditions les meilleures de réactivité en développant au maximum la surface de contact des agents réactionnels. Le petit creuset englobe le bloc de métal entre ses fines parois poreuses que le métal en fusion mouille aisément. Cette méthode, cependant, trouve ses limites dans la volatilité et la facile oxydabilité du métal que l'on a difficilement au départ rigoureusement privé d'oxygène.

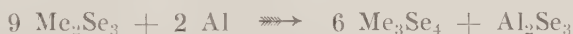
Le principe de la préparation des sous-sélénures MeSe repose alors sur une série de réactions où l'on fait appel essentiellement à la forte réactivité de l'aluminium.

Il faut rappeler ici qu'un mélange d'oxysélénium et d'aluminium porté à 1350°C dans une nacelle de graphite ou d'alumine sous une pression de 1/2500° de mm de mercure, donne lieu à la réaction suivante :



L'aluminium s'empare avidement et sélectivement de l'oxygène, à l'exclusion du sélénium. Il se combine également pour une part au métal de l'élément de la terre rare en proportion équimoléculaire. Cette réaction est complète à condition que la température de 1350° C soit maintenue pendant quatre heures et qu'on emploie les agents réactionnels en quantités calculées, idoines. Signalons que l'alumine fournit un sous-oxyde volatil en présence d'un excès d'aluminium (Al_2O).

Nous avons vu d'autre part que l'aluminium, à 1350° C et dans le vide, est susceptible de donner un sous-sélénium, à partir d'un sélénium normal. Dans le cas où la réaction qui ne dépasse jamais Me_3Se_4 , irait jusqu'à ce stade, on pourrait écrire :



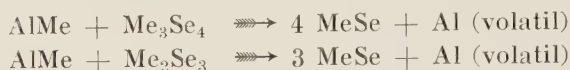
(A la température de l'opération le sélénium d'aluminium s'élimine sous forme de sous-sélénium volatil).

Les deux réactions précitées doivent intervenir dans le premier stade de la préparation des sous-séléniums MeSe .

En effet, pour les préparer, on met en présence de l'oxyde, du sélénium normal, et de l'aluminium, celui-ci fraîchement limé. On porte le mélange intime à 1350° C pendant quatre heures dans le vide; de l'oxysélénium doit se former et de ce qui précède il découle que MeSe , Al_2O_3 , MeAl et un sous-sélénium du type Th_3P_4 vont apparaître.

On élève alors la température jusqu'à 1700° C et ce, pendant une heure, l'opération se faisant obligatoirement dans une nacelle de graphite. Cette élévation de température est à l'origine des réactions qui constituent la seconde étape de la préparation. L'alliage AlMe qui se dissocie certainement, libérant ainsi le métal lanthanide, donne, à partir des séléniums Me_2Se_3 et Me_3Se_4 , MeSe et de l'aluminium. Nous écrivons les deux réactions, mettant en jeu et Me_2Se_3 et Me_3Se_4 , mais en réalité

un produit de formule intermédiaire très proche de Me_3Se_4 doit intervenir



Si nous rassemblons les réactions dont nous avons parlé ci-dessus, nous obtenons le tableau suivant qui ne préjuge en rien du mécanisme réactionnel intime, mais est simplement un schéma placé ici dans un but de clarification.



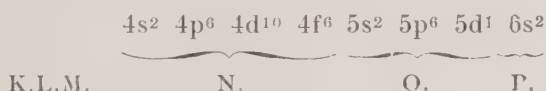
Ces équations permettent le calcul de la quantité à employer de chacune des substances de départ. Mais les chiffres obtenus ne doivent pas être appliqués avec rigueur. Les conditions expérimentales, les propriétés des substances réagissantes, font, comme toujours en pareil cas, force de loi. Elles imposent en particulier, l'utilisation d'un large excès d'oxyde, par rapport à la quantité théorique, faute de quoi on obtiendrait un mélange de MeSe et Me_3Se_4 . De ce fait, un surplus d'oxysélénure prend naissance, qui engendrera l'alliage, source de métal des lanthanides, dont on perd certainement une partie par volatilisation et qui est seul susceptible d'agir dans le sens attendu sur le sélénure Me_3Se_4 .

B. Cas du samarium.

Le sélénure de samarium Sm_2Se_3 , toujours en raison de la tendance à la bivalence du samarium, nécessite un apport d'énergie extérieure moindre que les autres sélénures de la série pour fournir MeSe . Il suffit en effet de porter Sm_2Se_3 à 1700°C pendant une heure et dans le vide pour aboutir à SmSe pur. Ceci est logique : lorsque des composés de valence inférieure, peuvent se former par dissociation thermique, comme ils correspondent à un état de grande stabilité, la dissociation du composé supérieur qui leur donne naissance, se fait facilement, sans grosse dépense d'énergie. Le samarium est effectivement bivalent dans ces dérivés, la susceptibilité moléculaire par atome de métal étant très voisine de celle de l'ion bivalent.

C. Cas de l'euprium.

Le sélénure EuSe se forme directement à partir de l'oxyde Eu_2O_3 en présence de H_2Se dans les conditions normales de préparation des polysélénures pour les autres éléments des terres rares. C'est un sélénure salin bivalent. Les composés bivalents de l'euprium sont particulièrement stables. Ceci s'interprète bien si l'on considère la répartition des électrons dans l'atome. La configuration électronique de l'atome d'euprium pourrait être celle qui suit :



Mais une configuration électronique stable se rencontre, non seulement dans les couches s^2 (hélium), s^2p^6 (gaz rares) et $s^2p^6d^{10}$, mais encore dans les couches qui ont des orbitales d ou f demi-complètes. Ainsi l'orbitale 4f à sept électrons présente une stabilité remarquable. L'électron 5d est utilisé pour compléter le niveau d'énergie f, lorsque celui-ci comprend déjà six électrons. L'élément n'a plus que deux électrons de valence : ceux de la couche P ($6s^2$).

Propriétés physiques

A. Couleurs et susceptibilités magnétiques.

A l'exception des sélénures salins (SmSe et EuSe), tous les sélénures MeSe présentent le même éclat métallique, caractéristique des sous-composés. Le tableau suivant, précise les couleurs pour les dérivés de tous les éléments et donne également les valeurs des susceptibilités magnétiques χ_a .

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
couleurs	jaune-d'or	pourpre	or-rouge	or-rouge	noir	noir	or-rouge
$\chi_a \cdot 10^{-6} \text{CGS}$	7,08	2186	4616	4780	4440	22863	22090

Ces susceptibilités correspondent à celles des ions bivalents pour le samarium et l'euprium et à celles des ions trivalents pour tous les autres. En conséquence le samarium et l'euprium forment des composés salins, satisfaisant aux règles de la valence, tandis que les autres métaux des terres rares donnent des sous-dérivés avec un électron non lié. Ces sous-dérivés sont conducteurs de l'électricité. La nature de la liaison métal-sélénium est envisagée dans la conclusion.

B. Résultats analytiques.

Se %	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Trouvé	33,51		34,38	35,15	35,45	35,45	32,35
Théorie	36,24	36,04	35,91	35,37	35,42	35,19	33,47
pour MeSe							
Me %							
Trouvé	65,60		65,55	65,00	64,40	64,50	66,95
Théorie	63,73	63,96	64,09	64,63	64,58	64,81	66,63
pour MeSe							
Formules déduites des résultats d'analyses	LaSe _{0,92}		PrSe _{0,94}	NdSe	SmSe _{1,05}	EuSe	GdSe _{0,95}

De tels tableaux synoptiques permettent des rapprochements. Celui-ci nous amène en particulier aux considérations suivantes : les sous-sélénures sont en général déficitaires en sélénium, c'est-à-dire seulement quasi-stoechiométriques ; au

contraire les sélénures de samarium et d'euprium correspondent sensiblement à la formule MeSe . Cette singularité est sans doute en relation avec la nature différente de ces composés, les uns comportant des liaisons à caractère partiellement métallique, les autres étant purement ioniques.

C. Radiocristallographie.

Tous ces composés cristallisent dans le système cubique à faces centrées. La présence d'atomes aux centres des faces entraîne l'extinction des réflexions pour lesquelles h, k et l sont de parités mixtes. Les spectres sont analogues à ceux des composés sulfurés correspondants et ils sont du type NaCl . Les raies à indices impairs, moyennes ou fortes dans les composés sulfurés, ont leurs homologues affaiblies dans les composés du sélénium. Il faut en chercher la cause dans la différence des valeurs des facteurs de diffusion pour le soufre et le sélénium, le facteur de diffusion du premier étant inférieur à celui du second. Rappelons que pour les indices impairs :

$F = 4 (f_{\text{Me}^{3+}} - f_{\text{Se}^{2-}})$; la diminution d'intensité des raies à nombres proportionnels impairs, s'explique aisément ($f_{\text{Se}^{2-}}$) intervenant négativement. Inversement, pour les raies à indices pairs, on pourrait constater une augmentation d'intensité puisque :

$$f = 4 (f_{\text{Me}^{3+}} + f_{\text{Se}^{2-}})$$

Mais l'œil apprécie plus difficilement un noircissement qu'une diminution d'intensité.

Les paramètres exprimés en kX sont les suivants :

La	Ce	Pr	Nd
6,049±0,003	5,970±0,005	5,940±0,003	5,879±0,004
Sm	Eu	Gd	
6,159±0,005	6,178±0,005	5,760±0,003	

Ils varient linéairement en fonction du rayon ionique, ceci dit pour les ions trivalents (figure 6).

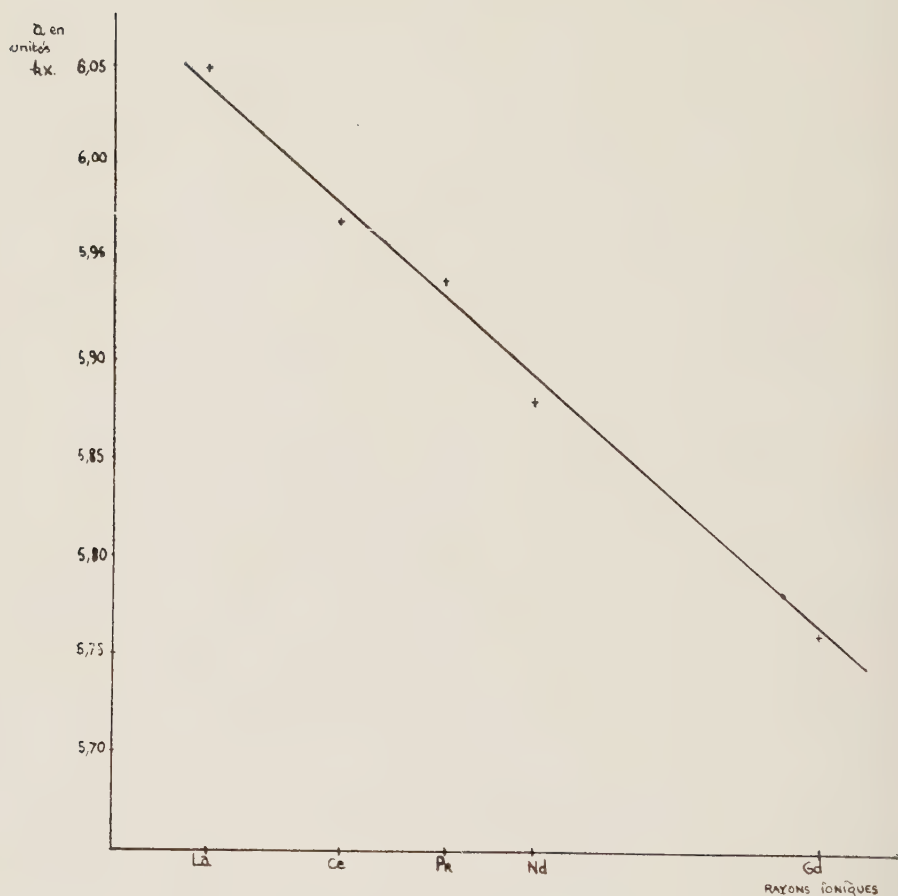


FIGURE 6

On peut calculer les rayons ioniques à partir des paramètres en utilisant l'équation :

$$a/2 = R_{Me} + R_{Se}$$

(en supposant que le sélénium intervient toujours à l'état d'ion divalent de rayon 1,98Å (valeur de Pauling)).

Les nombres trouvés sont rassemblés dans le tableau ci-dessous, en comparaison avec les valeurs établies par TEMPLETON et DAUBEN en 1954 (14).

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Rayon ionique en Å calculé avec le paramètre	1,045	1,005	0,990	0,959	1,100	1,115	0,900
Valeur de TEMPLETON et DAUBEN pour Me^{3+} en Å	1,061	1,034	1,013	0,995			0,938

Rappelons que les rayons ioniques du samarium et de l'eupromium correspondent à ceux des ions bivalents.

D. Densités.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
Densités expérimentales	$6,34 \pm 0,04$	$6,55 \pm 0,05$	$6,80 \pm 0,05$	$6,93 \pm 0,08$	$6,42 \pm 0,06$	$6,42 \pm 0,05$	$7,53 \pm 0,07$
Densités théoriques pour MeSe (g/cm^3)							
4 molécules par maille	6,50	6,80	6,95	7,25	6,48	6,47	8,10
Densités calculées pour les formules déduites des dosages	6,31		6,79	7,25	6,48	6,47	8,01

Les densités établies par le calcul à partir des formules des dosages, sont en bon accord avec les densités expérimentales. Ceci justifie l'écriture des formules sous la forme MeSe_{1-x} . Un excès de métal augmenterait fortement la densité, par exemple pour le sélénure de lanthane la densité s'élèverait de 6,31 à 7,08 pour un composé de formule inversée ($\text{La}_{1,13}\text{Se}$ au lieu de $\text{LaSe}_{0,92}$).

Propriétés chimiques

Les séléniures MeSe sont les plus sensibles à l'humidité de l'air, des produits que nous avons préparés.

L'attaque par le chlore, telle qu'elle est pratiquée lors des analyses, est presque instantanée.

La thermolyse ménagée à l'air libre conduit d'abord à l'oxyséléniure (300° C). Ceci distingue les dérivés MeSe des composés supérieurs qui dans les mêmes conditions donnent des sélénites et des séléniates.

Les séléniures MeSe sont stables à haute température dans le vide et même en présence de l'aluminium.

Ils se carburent à 1800° C.

Conclusion

Les séléniures MeSe sont très intéressants par les enseignements qu'ils apportent dans la connaissance de la liaison chimique. Ils permettent de préciser la nature des liaisons responsables de la cohésion dans les composés qui, ne satisfaisant pas toujours aux règles classiques de la valence, posent, par là même, de délicats problèmes d'interprétation.

En effet dans les dérivés MeSe, le degré d'oxydation du métal est $2+$. Les atomes de sélénium prennent deux électrons chacun pour compléter leur octet. Mais dans ces conditions des électrons de valence additionnels restent disponibles dans le métal. Quels sont l'origine et le rôle de ces électrons ? Nous allons essayer d'y répondre, en nous reportant à un travail de SHERMAN FRIED et W. H. ZACHARIASEN (12) et à un autre de EASTMAN et ses collaborateurs (13).

Les déductions de ZACHARIASEN reposent sur un phénomène fondamental, la contraction lanthanidique découverte par GOLDSCHMIDT. Une diminution progressive du rayon ionique se manifeste quand un électron supplémentaire occupe le niveau d'énergie 4f et cela, indépendamment de la valence et du type de liaison. De telles considérations vont permettre de dégager les notions d'états d'oxydation normal et subnormal. Dans le premier, correspondant à la valence classique, au contraire du second, l'ion métallique ne comporte pas d'électron externe non lié, les électrons périphériques, en l'occurrence les électrons d, passant au niveau d'énergie f, quand ils ne sont pas utilisés dans la liaison. Les variations du rayon ionique, puisqu'elles répercutent les échanges d'électrons au niveau des sous-couches 4f et 5d reflètent la

nature de la liaison. Ainsi chaque élément, pour un degré d'oxydation normal donné fait partie d'une série qui commence par le baryum, le lanthane et le cérium pour les degrés d'oxydation deux, trois et quatre. A partir des ions Ba^{2+} , La^{3+} , Ce^{4+} , qui ne possèdent pas d'électrons dans la sous-couche 4f, on assiste au remplissage progressif de la sous-couche dans chacune des trois séries, ce qui permet de suivre la contraction 4f au sein de chacun des groupes à partir du moment où elle commence à se manifester. Dans ce cas, l'orbitale d ne renferme pas d'électrons; si des électrons de valence ne participent pas à la liaison, ils sont du type 4f. Le rayon ionique du métal témoigne simplement de la contraction lanthanidique qu'il traduit objectivement. Lorsque l'on a affaire à un état d'oxydation subnormal, un autre phénomène se superpose à la contraction lanthanidique, qui se répercute dans la valeur du rayon ionique : c'est la présence d'un électron en 5d.

En appliquant ces données d'une façon plus particulière aux séléniures $MeSe$ on est toujours amené à les diviser en deux groupes : les dérivés du samarium et de l'euporium et les autres. La démonstration qui suit appuie une telle assertion. Etant donné la contraction lanthanidique, si tous les électrons de valence ne participant pas à la liaison ou électrons non liés, étaient des électrons 4f, les éléments dans le degré d'oxydation deux feraient partie de la série du baryum. On peut faire des prévisions sûres pour les rayons des ions qui suivent le baryum en utilisant les valeurs connues pour les rayons de Eu^{2+} , du Sm^{2+} et de l' Yb^{2+} . On obtient le tableau suivant.

Métal	rayon prévu pour les ions divalents
Ba	1,29
La	1,26
Ce	1,23
Pr	1,20
Nd	1,18
Sm	1,11
Eu	1,09
Gd	1,07
⋮	
Yb	0,93

Ce tableau illustre ce qui a été dit plus haut quant à la diminution lente et progressive du rayon ionique lorsque le numéro atomique augmente. L'hypothèse de l'existence d'ions du type baryum peut être par conséquent vérifiée en comparant les distances inter-atomiques prévues et observées pour les monosulfures et les monosélénures.

Métal	Monosulfures MeS (6) et (7)		Monosélénures MeSe	
	calculées	observées	calculées	observées
La	3,10	2,93	3,24	3,025
Ce	3,07	2,89	3,21	2,985
Pr	3,04	2,87	3,18	2,97
Nd	3,02	2,85	3,16	2,94
Sm	2,95	2,94	3,09	3,08
Eu	2,93	2,97	3,07	3,095
Gd	2,91	2,78	3,05	2,88

On voit que les distances inter-atomiques observées pour les composés considérés sont beaucoup plus petites que les valeurs prévues sur la base de la contraction 4f, à l'exception de celles concernant EuSe et SmSe. L'euprium et le samarium présentent donc un degré d'oxydation normal 2+. Dans tous les autres composés MeSe, on doit conclure que des électrons de valence ne participent pas à la liaison. Ceux-ci par définition ne peuvent pas être du type 4f : il n'y a pas de transfert d'électrons de 5d en 4f. Les résultats observés permettent de déduire plus : on sait d'après d'autres régions du tableau périodique que l'addition à une sous-couche d d'électrons ne participant pas à la liaison, produit une diminution bien plus grande des distances inter-atomiques que ne le fait l'addition d'électrons à la sous-couche f; ceci permet de dire que les électrons non liés sont des électrons 5d, au moins en partie. L'état d'oxydation de ces composés dans lesquels existent des électrons périphériques non liés est dit subnormal.

Ces électrons s'apparient pour former des liaisons métalliques ou covalentes de résonance. Un tel processus est rendu possible par le fait que les ions métalliques dans de tels composés de structure NaCl sont presque aussi proches l'un de l'autre que les atomes dans le métal libre.

Les résultats des susceptibilités magnétiques ne sont pas

en contradiction avec ce qui précède. Elles montrent que le métal est divalent dans les composés de samarium et d'euporium. Si les valeurs obtenues sont assez voisines de celles de l'ion trivalent dans les dérivés dont l'état d'oxydation a été qualifié de subnormal, c'est que le métal peut être considéré en quelque sorte comme trivalent. Il présente seulement deux liaisons de nature différente : l'une ionique, l'autre métallique, la liaison métallique pouvant être tenue comme une liaison covalente avec liberté de mouvement pour les électrons.

Diagramme de Rayons X de LaSe cubique (type NaCl).

Intensité	2l (en $1/10^6$ de mm)	d (en kX)	$h^2+k^2+l^2$	a (en kX)
f	34,2	3,4630	3	
FF	39,6	2,9992	4	
F	56,4	2,1304	8	
ff	66,6	1,8205	11	
m	69,8	1,7425	12	
f	81,6	1,5101	16	6,040
F	92,5	1,3507	20	6,040
	102,7	1,2345	24	6,048
	122,6	1,0691	32	6,048
	132,4	1,0086	36	6,052
	142,5	0,95702	40	6,053
	153,0	0,91268	44	6,053

$$a = 6,049 \pm 0,004 \text{ kX}$$

CHAPITRE VII

Conclusion générale

La littérature est pauvre en données sur le système sélénium-lanthanides. L'étude complète de l'ensemble de ce système n'a jamais été entreprise. On ne peut glaner dans les revues scientifiques que des renseignements fragmentaires. Nulle structure n'a été décrite. Aucun article même ne livre de résultats concernant les dérivés du gadolinium et ceux ayant trait aux dérivés du samarium sont partiels et en partie inexacts.

Des circonstances favorables nous ont permis d'explorer le système depuis les dérivés supérieurs les plus riches en sélénium, à ceux, dits inférieurs, qui en renferment le moins. Ce faisant, nous avons été amené à préparer 32 produits dont la moitié le sont ici pour la première fois. Une méthode de dosage du sélénium a été mise au point pour ces composés. Le procédé d'attaque de la prise d'essai est la partie délicate de l'opération. Il doit être adapté aux propriétés de la substance à doser.

Nous avons préparé tous les polyséléniures du lanthane au gadolinium en faisant agir l'hydrogène sélénié sur la terre rare. A partir du néodyme ils étaient inconnus. Nous avons fait ressortir qu'ils existent à l'intérieur d'un grand domaine d'homogénéité. Jusqu'ici on ne donnait qu'une formule fixe par dérivé. Bien qu'elle n'ait pas été atteinte pour les composés du samarium et du gadolinium la limite supérieure de la phase doit être Me_2Se_4 . La limite inférieure n'a pu être déterminée par l'analyse chimique. En effet à cette limite apparaît nécessairement la phase Me_2Se_3 . Nous avons déterminé cette limite par radiocristallographie.

Dans les conditions de préparation indiquées plus haut, les oxydes de lanthane, de cérium, de praséodyme conduisent au polyséléniure de formule stoechiométrique; l'oxyde de

néodyme réagissant plus difficilement fournit, ou le produit stoechiométrique ou un dérivé moins riche en sélénium. Il semble que le polyséléniure stoechiométrique ne soit stable que si $R_c \geq 1 \text{ \AA}$ (rayon ionique du néodyme); en effet à partir du samarium, les préparations que nous effectuons ne conduisent pas au polyséléniure théorique. Rappelons qu'il a été impossible d'obtenir le polyséléniure d'euporium soit directement à partir de l'oxyde, soit en tube scellé.

Le système cristallin des polyséléniures a été identifié. Ceux-ci sont quadratiques d'un type dérivé du polysulfure de cérium. Une loi a été dégagée qui précise les variations du paramètre a en fonction de la teneur en sélénium. Le paramètre a diminue avec celle-ci. Nous avons montré que le paramètre c , demeurant au contraire invariable, caractérise le polyséléniure de l'élément.

Nos expériences ont permis de dégager les propriétés chimiques de ces corps et leur stabilité. C'est ainsi que l'hydrogène à haute température prive ces polyséléniures d'une partie de leur sélénium. Pour une température convenable comprise entre 800°C et 1200°C déterminée en fonction de leur stabilité, on obtient les séléniures Me_2Se_3 . D'autre part nous avons soumis les polyséléniures à l'action du vide à différentes températures. Dans ces conditions la dissociation thermique conduit à la suite des produits qui vont de $\text{Me}_2\text{Se}_{4-x}$ à MeSe .

Les polyséléniures se dissocient dès 500°C . Ils donnent des polyséléniures moins riches en sélénium puis apparaît la phase qui va de Me_2Se_3 à un composé voisin de Me_3Se_4 . A ce stade la thermolyse dans le vide divise les polyséléniures en trois groupes.

a) Après une heure à 1000°C les polyséléniures, du lanthane au néodyme, donnent le séléniure simple correspondant. On peut atteindre sans inconvénient la température de 1200°C . Au-dessus, ils donnent des produits dont la densité augmente régulièrement avec la teneur en métal. A 1700°C on obtient les sous-séléniures de formule générale Me_3Se_4 . A 1800°C le séléniure MeSe se forme en très petite quantité et on note une légère carburation.

b) Le polyséléniure de samarium ne doit pas être porté à plus de 1000°C si on veut obtenir Sm_2Se_3 pur. Au delà nous obtenons toute une suite étendue de compositions, entre au-

tres Sm_3Se_4 à 1200°C et SmSe à 1700°C . Le déroulement des réactions a été suivi de manière très sensible par les susceptibilités magnétiques et par la radiocristallographie. Ces mesures de susceptibilités permettent de déterminer la limite de phase. Elle correspond à la formule $\text{SmSe}_{1,26}$.

c) Le polyséléniure de gadolinium conduit dès 800°C à Gd_2Se_3 ; au-dessus, et jusqu'à 1600°C , apparaît un produit dont la formule est située à mi-chemin entre Gd_2Se_3 et Gd_3Se_4 . La phase GdSe fait son apparition à 1700°C .

Tous les composés de Me_2Se_3 à Me_3Se_4 sont cubiques d'un type dérivé de Th_3P_4 . Les paramètres de ces composés demeurent inchangés pour un même élément d'un bout à l'autre de la phase, exception faite pour les sels de samarium. Dans ce cas on observe au contraire une dilatation normale du réseau en relation avec l'apparition de l'ion bivalent. Dans le même intervalle de composition, les dérivés du gadolinium se signalent par leur polymorphisme.

Tous les oxyséléniures du lanthane au gadolinium ont été préparés. Ils n'avaient jamais été décrits. Leur structure a été déterminée. Ils s'interprètent dans le système hexagonal type $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$.

Du lanthane au gadolinium, à l'exception du samarium et de l'euprium, les composés MeSe se préparent grâce à une méthode où l'on fait appel essentiellement à la forte réactivité de l'aluminium. Ce métal agit dans le sens attendu sur un mélange en proportions calculées d'oxyde et de séléniure.

Pour obtenir SmSe pur il suffit de porter Sm_2Se_3 à 1700°C pendant une heure et dans le vide.

Le séléniure EuSe se forme directement à partir de l'oxyde Eu_2O_3 en présence de H_2Se dans les conditions normales de préparation des polyséléniures des autres éléments des terres rares.

Tous les composés MeSe cristallisent dans le système cubique à faces centrées type NaCl .

L'étude d'un système dans son ensemble et pour une famille d'éléments offre des possibilités intéressantes de comparaison. Ainsi la série des séléniures du lanthane au gadolinium s'est révélée particulièrement homogène. Le même système cristallin a son homologue pour chaque élément

dans le même composé. Les paramètres pour chaque composé défini varient linéairement en fonction du rayon ionique.

Les propriétés chimiques sont assez comparables, seulement des différences de degré se manifestent. Les polyséléniures résistent le mieux aux agents chimiques, les sous-séléniures, à l'opposé, s'attaquent plus rapidement par les réactifs acides, alcalins et oxydants, courants.

L'évolution des propriétés réfractaires est en sens inverse des précédentes; les sous-séléniures MeSe constituent de bons réfractaires. Ils pourraient recevoir des applications pratiques : confection de creusets, par exemple.

Les propriétés électriques de tous ces dérivés mériteraient d'être étudiées. Les composés types Me_3Se_4 et MeSe sont conducteurs de l'électricité. Cela découle de la nature de la liaison envisagée au chapitre précédent. L'électron $5d$ engagé dans une liaison métallique est responsable de la conductivité. Seul Sm_3Se_4 analogue à Sm_3S_4 entrerait dans le cadre des semi-conducteurs, du type Fe_3O_4 .

BIBLIOGRAPHIE

- (1) KLEMM et KOCZY. *Z. anorg. Allgem. Chem.* 233, 84, 1937.
- (2) BANKS, STRIPP, NEWKIRK et WARD. *J. of Amer. Soc.* 74, 10, 2450, 1952.
- (3) JANDELLI. *Gazz. Chem. Ital.* 85, 881, 1955.
- (4) KHODADAD. Thèse Doctorat Université Pharmacie, Paris, 1958.
- (5) FLAHAUT. Thèse Doctorat ès Sciences. Paris, 1952. Masson, éditeur, *Ann. Chimie.* 12, 7, 632, 1952.
- (6) Mlle GUITTARD. Thèse Doctorat Université Pharmacie, Paris, 1957.
- (7) Mme PATRIE. Thèse Doctorat Université Pharmacie, Paris, 1957.
- (8) FLAHAUT et GUITTARD. *C.R.* 243, 1419, 1956.
- (9) NADÉRI. Thèse Doctorat Université Pharmacie, Paris, 1958.
- (10) ZACHARIASEN. *Acta Crist.* 2, 57, 1949.
- (11) ZVEREVA. *Doklady Akad. Nauk SSSR* 113, 333-4, 1957.
- (12) FRIED et ZACHARIASEN. Actes de la conférence sur l'utilisation de l'énergie atomique à des fins pacifiques. Genève, 1955. Nations Unies, 1956.
- (13) EASTMAN, BREWER, BROMLEY, GILLES et LOFGREN. *Amer. Chem. Soc.*, 72, 4019, 1950.
- (14) TEMPLETON et DAUBEN. *J. Am. Chem. Soc.* 76, 5237, 1954.
- (15) KLEMM et SENFF. *Z. anorg. Allgem. Chem.* 241, 259, 1939.

IMPR. ANDRÉ-POUYÉ

MEAUX (SEINE-ET-MARNE)



